

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉQUATION DE BORN-GREEN-YVON POUR UN
SYSTÈME À DEUX DIMENSIONS : CAS ISOTROPE ET ANISOTROPE.
(APPLICATION À UNE COLLECTION DE CRISTALLITES
D'Au SUR UN SUBSTRAT (100)KCl).

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR

DRISS GUERCHI

AVRIL 1994

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de recherche, M. Jean-Claude Zanghi, professeur au département de physique de l'UQAM, qui m'a introduit au sujet de mémoire et qui m'a accordé, tout au long de ma scolarité de maîtrise, une très grande disponibilité, un excellent support et une grande patience.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Elie Boridy, Directeur du département de physique de l'UQAM, pour son soutien et son encouragement, à M. Elalaoui Hassane qui a mis à ma disposition son matériel informatique ainsi qu'à tous les professeurs qui ont contribué à ma formation.

Résumé

L'équation de Born-Green-Yvon à deux dimensions dans le cas des interactions isotropes est rarement utilisée dans l'étude de la coalescence dynamique des cristallites dans les couches minces. Cette théorie permet l'extraction du potentiel d'interaction intercristallites $u(R)$ à partir des données expérimentales sur la fonction de distribution radiale $g(r)$.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons à l'étude des approximations mathématiques liant $u(R)$ et $g(r)$ et plus particulièrement au développement détaillé et intégral de la théorie de BGY à deux dimensions.

Ce mémoire traite aussi le cas des interactions anisotropes et propose une deuxième méthode pour obtenir l'équation de BGY à deux dimensions dans le cas isotrope.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	x
LISTE DES SYMBOLES.....	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
ÉQUATION GÉNÉRALE DE BGY À DEUX DIMENSIONS ET APPROXIMATION DE SUPERPOSITION.....	13
1.1 ÉQUATION GÉNÉRALE DE BGY À DEUX DIMENSIONS.....	13
1.1.1 Nomenclature	13
1.1.2 Équation intégral-différentielle de BGY	15
1.2 APPROXIMATION DE SUPERPOSITION.....	19
1.3 CONCLUSION	22
CHAPITRE II	
FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE.....	23
2.1 DÉFINITION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE.....	23
2.1.1 Fonction de corrélation.....	23

2.1.2 Application à un fluide.....	24
2.2 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	26
CHAPITRE III	
RELATION ENTRE LE POTENTIEL D'INTERACTION DE DEUX PARTICULES ET LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DANS LE CAS DES INTERACTIONS ISOTROPES	29
3.1 INTRODUCTION	29
3.2 ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS DES INTERACTIONS ISOTROPES.....	30
3.3 CONCLUSION	40
CHAPITRE IV	
APPLICATION DE L'APPROXIMATION DE BGY À L'EXEMPLE DE L'OR SUR (100) KCl.....	41
4.1 EXPRESSION ALGÈBRIQUE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE	41
4.2 RÉOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS DE BGY	45
CHAPITRE V	
ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS DES INTERACTIONS ANISOTROPES	47
5.1 INTRODUCTION	47
5.2 ÉQUATIONS DE BASE.....	50
5.3 PASSAGE AU CAS DES INTERACTIONS ISOTROPES.....	52
5.4 CONCLUSION	59

CHAPITRE VI	
DISCUSSION.....	60
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	64
APPENDICE A	
FONCTION DE CORRÉLATION.....	65
APPENDICE B	
MÉTHODE DE LA FONCTION DE GREEN	68
BIBLIOGRAPHIE.....	71

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	<p>a) Distribution de cristallites d'or obtenus par condensation sur une surface (100) KCl à $T_s = 20^\circ\text{C}$.</p> <p>b) Histogramme de taille des cristallites (densité = $1,53 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$, $\langle d \rangle = 27,9 \text{ \AA}$).</p> <p>c) Cliché de diffraction électronique</p>	6
2	<p>a) Cristallites d'or obtenus après recuit; $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ s}$.</p> <p>b) Histogramme en fonction de la taille des grains (densité = $1,49 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$, $\langle d \rangle = 24,7 \text{ \AA}$).</p> <p>c) Cliché de diffraction électronique</p>	6
3	<p>a) Cristallites d'or obtenus après recuit plus intense; $T = 266^\circ\text{C}$, $t = 3\,600 \text{ s}$.</p> <p>b) Histogramme de la taille correspondant (densité = $0,73 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$).</p> <p>c) Cliché de diffraction électronique</p>	7
2.1	Micrographies électroniques des grains d'or sur un substrat de KCl après déposition à 290 K (a) et recuit du même dépôt à 390 K pendant 15 min (b).....	27
2.2	Fonction de distribution radiale dans le cas d'un dépôt sans recuit ...	28
2.3	Fonction de distribution radiale dans le cas d'un dépôt avec recuit ...	28

3.1	Relation entre les coordonnées cartésiennes et polaires.....	31
3.2	Région d'intégration sur r et R	36
4.1	Variation de $g(r)$ en fonction de r pour différentes densités surfaiques.....	43
4.2	Étude comparative : théorie-expérience de la variation de $g(r)$ en fonction de la distance intercrystallites r	44
4.3	Variation du potentiel d'interaction $u(R)$ en fonction de la distance intercrystallites R (densité = $2,2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$)	46
5.1	Schéma montrant les six quadrants d'un échantillon de cristallites et les fonctions de corrélation correspondantes.....	48
5.2	Courbes expérimentales des fonctions de corrélation correspondant aux quadrants 1, 2, 3	48
5.3	Relation entre les différents paramètres de position.....	54
A.1	Fonctions de corrélation dans les quadrants juxtaposés :a) 1 et 4, b) 2 et 5, c) 3 et 6	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		page
4.1	Valeurs expérimentales de la fonction de distribution radiale pour différentes densités surfaciques	42
5.1	Valeurs expérimentales de la fonction de corrélation dans les six quadrants de l'échantillon Au/(100)KCl choisi.....	49

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BGY	Born-Green-Yvon
C.F.C.	Cube à faces centrées
HNC	Hypernetted chain
PY	Percus-Yevick
(100)KCl	Plan de clivage (100) du KCl
Au / (100)KCl	Dépôt d'Au sur le plan de clivage (100) du KCl

LISTE DES SYMBOLES

$C^{(n)}$	Fonction de corrélation
D	Coefficient de diffusion des cristallites
d	Diamètre des cristallites (Å)
$\langle d \rangle$	Diamètre moyen des cristallites (Å)
$F(x)$	Force d'interaction d'une paire de cristallites se trouvant à une distance x l'un de l'autre
G	Énergie libre de Gibbs
$G(s_1, s_2)$	Fonction de Green
$g(r)$	Fonction de distribution radiale
$g(r_{ij})$	Fonction de corrélation de Kirkwood
k	Constante de Boltzmann
k	Module du vecteur d'onde
N	Nombre total de cristallites (ou particules) déposés sur une surface S du substrat
O	Un nombre réel infiniment petit
R	Constante des gaz parfaits
r	Coordonnée radiale du cristallite sur le substrat
r_i	Vecteur position de la particule i par rapport à une particule référence

S	Surface du substrat sur laquelle on dépose les grains
$S(k)$	Facteur de structure
T	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_s	Température du substrat lors du dépôt ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
t	Temps de recuit (s)
U	Énergie potentielle du système de cristallites
$u(r)$	Potentiel d'interaction d'une paire de cristallites se trouvant à une distance r l'une de l'autre
ρ	Densité surfacique des cristallites (cm^{-2})
δ	Coefficient d'efficacité de la coalescence
β	Coefficient de réussite à l'acte de coalescence
ε	Erreur sur le potentiel d'interaction intercristallites
θ	Fonction échelon

INTRODUCTION

Les couches minces suscitent un grand intérêt technique et scientifique car leur domaine d'application est très vaste et très varié. Citons par exemple la fabrication des détecteurs embarqués à bord de satellites, l'obtention des couches minces de grande qualité (homogénéité de composition et d'épaisseur) nécessitées par les expériences d'optique et de magnéto-optique fondamentales (étude des spectres d'adsorption et d'effet Faraday) et appliquées (propagation et traitement d'un faisceau optique dans une structure d'optique intégrée) etc.

Depuis 1960, les structures des films minces sont étudiées par des méthodes qu'on peut classer en deux catégories : macroscopiques et microscopiques. Dans la classe des méthodes macroscopiques, on peut citer (i) les méthodes d'adsorption, comme celles utilisées traditionnellement par les chimistes pour l'étude des surfaces, (ii) les méthodes de diffraction des rayons X qui peuvent être utilisées pour les films épais et encore pour les couches minces monocristallines, (iii) l'ellipsométrie qui permet de déterminer avec une grande précision les paramètres optiques caractérisant un film. Ces méthodes fournissent des informations à l'échelle macroscopique. Mais des informations plus raffinées sont données par des méthodes microscopiques telles que la microscopie électronique, les méthodes de diffraction des électrons à haute et à basse énergie.

Le développement rapide du microscope électronique a permis un grand progrès dans l'étude des films minces et son utilisation est devenue une technique standard. En plus, cet appareil électronique se prête également à l'étude *in situ* de l'épitaxie (Basset, 1962), les dépôts pouvant être réalisés pendant l'observation. Des chambres de réactions particulièrement sophistiquées (ultra-vide, clivage *in situ*, mesure de la quantité déposée) ont été mises au point (Poppa, 1965, 1967; Pocza, 1967).

Puisqu'on s'intéresse précisément aux premiers stades de l'épitaxie, il apparaît alors que des acquisitions fondamentales ne pouvaient être faites qu'en opérant sur des substrats bien définis et dans un environnement le plus propre possible.

Actuellement, on convient que toutes les études fondamentales sur la formation des couches minces doivent être faites dans un *ultra-vide* de 10^{-9} - 10^{-10} Torr, afin que les gaz résiduels de l'enceinte ne perturbent pas les phénomènes.

Une surface introduite dans une telle enceinte doit être nettoyée soit par un chauffage intense, soit par bombardement ionique avec des gaz rares, mais les meilleures surfaces s'avèrent être celles des cristaux clivés dans l'ultra-vide.

Le contrôle de la propreté de surface s'effectue par la spectroscopie Auger qui constitue une analyse chimique des toutes dernières couches de surface (1 à 3 couches atomiques). De plus, cette technique sert aussi à suivre les quantités déposées intentionnellement au cours de la croissance épitaxique, moyennant un étalonnage approprié par une méthode absolue comme la pesée directe et la radioactivité. En particulier, elle nous a permis de distinguer les différents modes de croissance des couches minces (Rhead, 1975) :

- croissance couche par couche : mode Frank-Van der Merve;
- croissance de cristallites tridimensionnels : mode Volmer-Weber;
- croissance d'une couche suivie d'une croissance de cristallites tridimensionnels : mode Stranski-Krastanov.

Ces trois modes peuvent être représentés par des couples épitaxiques (dépôt, substrat) bien précis. Ainsi, le mode Frank-Van der Merve trouve probablement ses meilleurs représentants dans les systèmes où le dépôt est un gaz rare, celui de Stranski-Krastanov, mis en évidence premièrement par Bauer (1972), pouvant être illustré par les systèmes Ag / (111)Si et Au / (111)Si (et les dépôts correspondants sur (111) Ge), tandis que le mode de croissance de Volmer-Weber est typiquement représenté par les métaux de forte énergie de cohésion, Au, Ag, Cu, .. Fe, Co, déposés sur des halogénures alcalins, des oxydes, des sulfures, des substrats amorphes tels que le carbone, le SiO, etc.

Parmi tous ces couples, les systèmes épitaxiaux des métaux C.F.C. tels que l'or (Au) et l'argent (Ag) sur la face (100) des halogénures alcalins sont certainement ceux sur lesquels le plus d'investigations ont été réalisées. La microscopie électronique constitue la méthode adéquate d'étude de ces systèmes. Avec un microscope de haute résolution, on peut observer les cristallites formés dès les tous premiers stades de la condensation. Ces édifices sont de l'ordre de 5 \AA , mais ceux qui sont inférieurs à cette grandeur et qui sont par conséquent invisibles, peuvent être décelés indirectement par une décoration à l'aide d'un métal. Chapon et Mutaftschiev (1972) utilisent la propriété de certains métaux comme le cadmium et le zinc, de ne pas se condenser sur un clivage propre d'un halogénure alcalin. Par contre, lorsqu'une quantité infime d'or est déposée préalablement sur ce dernier, le « métal auxiliaire » se condense sur les cristallites d'or, les rendant ainsi visibles.

Cependant, ces systèmes présentent quelques anomalies dont la plus importante est l'observation de deux orientations épitaxiales bien déterminées de cristallites monocristallins. En effet, en condensant une vapeur métallique d'or sous ultra-vide sur une surface de clivage (100)KCl à une température inférieure à 300°C et en utilisant la technique des fonds noirs, on a constaté que les cristallites d'or affectent les orientations épitaxiales suivantes :

$$(111) \text{ Au} // (100) \text{ KCl}^1$$

et

$$(100) \text{ Au} // (100) \text{ KCl}^2$$

En d'autres termes, les cristallites présentent seulement leur face (111) et (100) à la surface (100) du substrat KCl. Plusieurs chercheurs se sont penchés sur ce point et ils ont ainsi essayé d'expliquer l'apparition de ces orientations .

Des auteurs, tels que Walton (1962) et Rhodin (1964), ont proposé une explication basée sur la nucléation hétérogène qui semble intéressante.

¹ Épitaxie du plan (111) Au sur le plan (100) KCl.

² Épitaxie du plan (100) Au sur le plan (100) KCl.

Ces chercheurs ont procédé d'une manière atomistique. Leur idée de base, appliquée au système Ag / (100)NaCl, consiste à supposer que le germe critique ne contient qu'un petit nombre d'atomes qui croît d'une façon discrète d'un atome à l'autre à mesure que la sursaturation diminue. Ces atomes forment des édifices dont la configuration est celle qui conduit à une énergie de liaison dépôt-substrat la plus élevée. Le plus petit édifice donnant lieu à une orientation est composé de trois atomes en forme de triangle équilatéral déposé sur le plan (100) du NaCl; il donne l'orientation (111) pour un métal C.F.C. . L'édifice stable à quatre atomes disposés en carré, donne l'orientation (100). Une augmentation de la température du substrat favorise l'orientation (100) puisqu'elle diminue la sursaturation.

Or, on a vu précédemment qu'il existe un grand nombre de cristallites invisibles. Par ailleurs, Walton et Rhodin supposent que dès le stade de la nucléation, les édifices sont en orientation épitaxique, qu'ils s'y maintiennent jusqu'à leur taille de visibilité, donc qu'aucun autre processus ne les affecte. On exclut ainsi tout phénomène postnucléaire.

Mais, aucun fait n'a pu confirmer ce modèle malgré les résultats expérimentaux favorables tels que ceux de Sloope et Tiller (1961). Leurs conditions expérimentales étaient telles que nucléation, croissance et coalescence avaient lieu simultanément et l'on sait, d'après J.W. Matthews (1967) et D.W. Pashley (1965), que la croissance et la coalescence peuvent avoir un rôle important dans l'orientation épitaxique des germes.

Dans ce qui suit, nous montrerons que ces derniers phénomènes, qu'on qualifie de postnucléaires, existent et qu'ils sont en fait déterminants dans l'installation d'une orientation épitaxique.

Des chercheurs, tels que Masson (1971) et Métois *et al.* (1972), ont condensé un jet d'or sur un substrat froid ($T_s = 20^\circ\text{C}$), puis ont appliqué au système deux recuits différents; l'un modéré à une température $T = 100^\circ\text{C}$ pendant 120 secondes et l'autre intense à 266°C durant une période de 1 800 secondes. Les expériences sont faites dans un ultra-vide de 10^{-9} Torr.

Les figures 1 et 2 montrent qu'un premier recuit modéré produit certains changements non imputables à la nucléation. Dans la figure 1, le dépôt sans recuit montre des cristallites de 28 \AA de diamètre moyen, donnant un diagramme de diffraction typique de cristallites présentant leur face (111) en contact avec (100)KCl et désorientés azimutalement. Lorsque soumis à un recuit modéré (fig. 2), tout en maintenant sa distribution granulométrique, ce système indique un cliché de diffraction caractéristique de l'épitaxie (111) Au // (100) KCl.

La figure 3 représente le résultat d'un recuit intense ($T > 200^\circ\text{C}$). Un tel recuit produit deux effets distincts: la granulométrie se déplace vers les plus grands diamètres, le cliché de diffraction est complètement transformé. La micrographie électronique correspondant à ce recuit intense montre une nette évolution morphologique des cristallites par rapport aux figures 1 et 2. Un simple comptage des cristallites permet de constater que la densité a diminué par rapport à la densité initiale à 20°C . Ces faits expérimentaux sont les conséquences d'un transfert de masse entre les cristallites.

Par ailleurs, une étude structurale des résultats d'un recuit à 266°C permet de conclure que le cliché de diffraction est à symétrie quaternaire. Ce cliché confirme la présence de l'épitaxie (100) Au // (100) KCl.

Une étude granulométrique en fond noir en fonction du temps et de la température de recuit montre que les cristallites de plus grosse taille de l'histogramme (fig. 3) se rapportent à l'orientation (100)Au, tandis que ceux de plus petite taille correspondent à (111)Au.

L'ensemble de ces faits indique qu'on peut avoir nucléation sans épitaxie; ceci est incompatible avec l'interprétation des expériences de Walton.

De ce fait, le processus d'installation d'une orientation épitaxique doit être de nature postnucléaire.

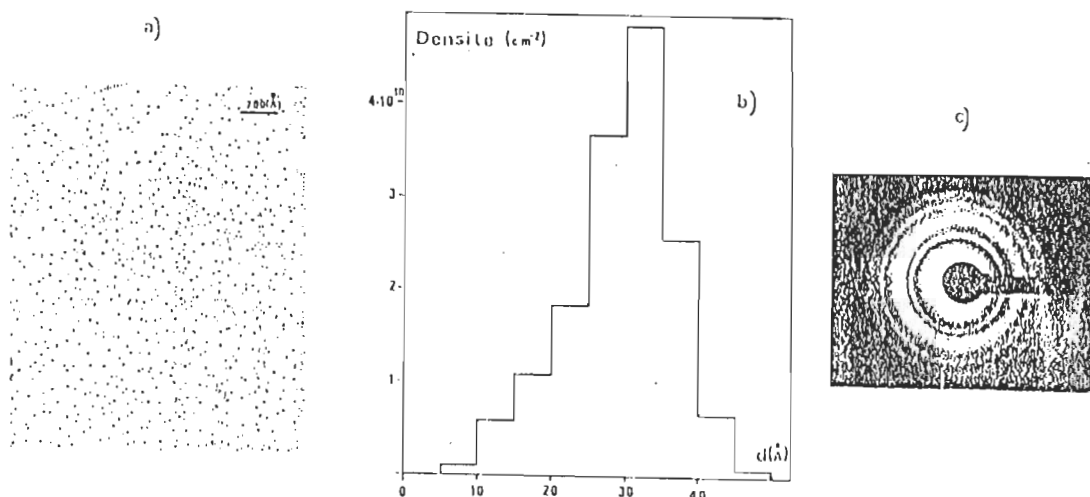


Figure 1. a) Distribution de cristallites d'or obtenus par condensation sur une surface (100) KCl à $T_s = 20^\circ\text{C}$.
 b) Histogramme de taille des cristallites (densité = $1,53 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, $\langle d \rangle = 27,9 \text{ Å}$).
 c) Cliché de diffraction électronique.

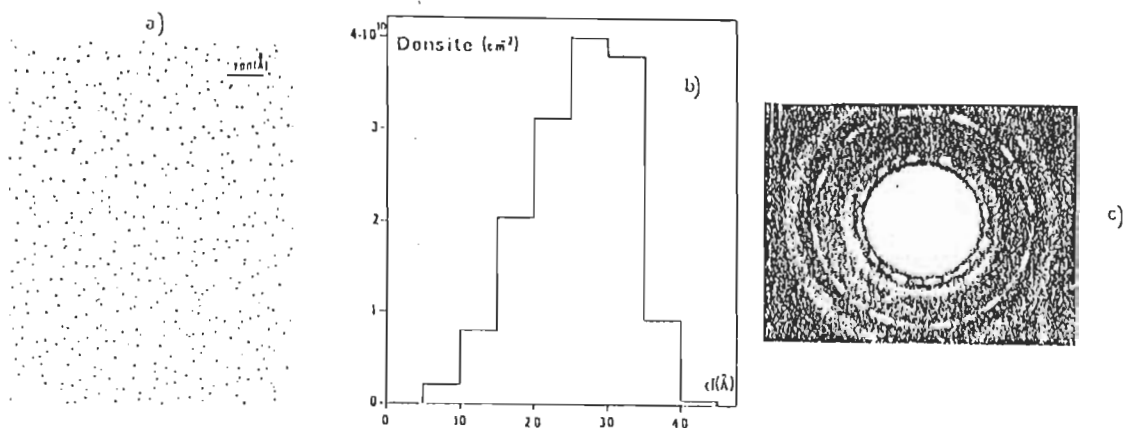


Figure 2. a) Cristallites d'or obtenus après recuit; $T = 100^\circ$, $t = 120 \text{ sec}$.
 b) Histogramme en fonction de la taille des cristallites (densité = $1,49 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, $\langle d \rangle = 24,7 \text{ Å}$).
 c) Cliché de diffraction électronique.

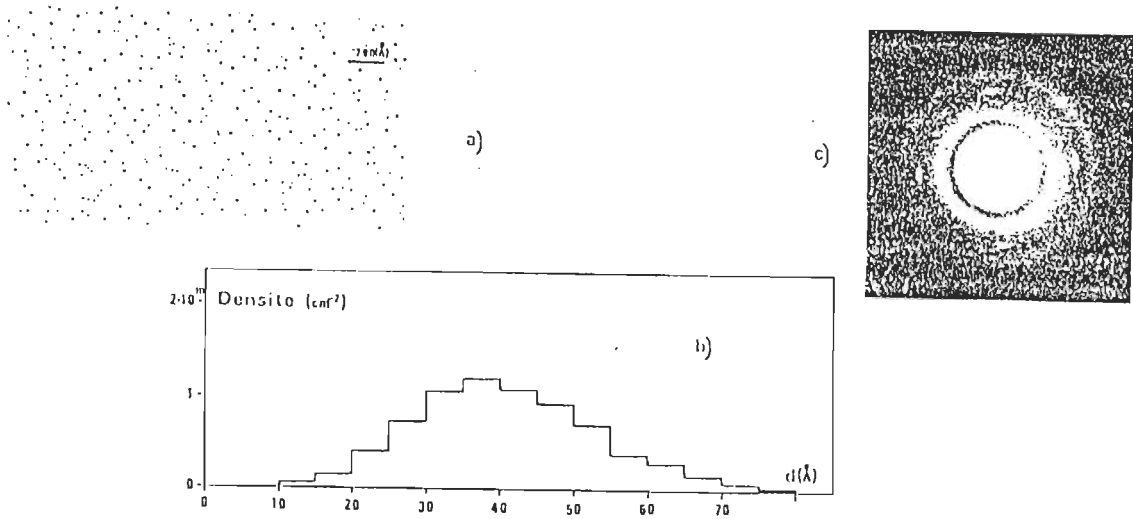


Figure 3*. a) Cristallites d'or obtenus après recuit plus intense; $T = 266^\circ$, $t = 3\,600$ sec.
 b) Histogramme de la taille correspondant (densité $= 0,73 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)
 c) Cliché de diffraction électronique.

* tirée de: la thèse présentée par Jean-Jacques Métois (1974) : "Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces". Université d'Aix-Marseille III.

Généralement, ce genre d'expérience permet de distinguer cinq phases dans la formation d'une couche mince :

a) La première, appelée "nucléation", commence avec la formation de noyaux de condensation de la vapeur sur des puits d'énergie de la surface du substrat, appelés "sites d'adsorption".

b) Au stade suivant, on observe un grossissement de ces noyaux sans augmentation de leur nombre. A la fin de cette phase, le dépôt présente une structure "granulaire".

c) Dans la troisième partie, ces cristallites effectuent des fusions formant des îlots dont le nombre diminue en même temps que leur taille augmente. La structure devient "insulaire".

d) Dans la phase suivante, on assiste au pontage des îlots qui se lient les uns aux autres par des étranglements délimitant des lacunes. La couche est dite "lacunaire". Si

le dépôt se poursuit, on observe, dans une cinquième phase, le comblement progressif des lacunes. Au terme de celle-ci, le dépôt se présente comme un film continu.

Notre étude ne s'intéresse qu'au passage de la structure granulaire à la structure insulaire puisque l'installation d'une orientation épitaxique ne peut se faire qu'entre ces deux phases.

Ainsi, dans ce passage qui nous concerne, nous avons envisagé deux processus d'évolution. D'une part, le grossissement des cristallites par capture d'adatoms³ peut entraîner leur jonction. Il s'agit dans ce cas du *mûrissement d'Ostwald* formulé en 1967 par Chakraverty. D'autre part, les cristallites peuvent migrer sur le substrat, se rencontrer et fusionner : c'est la *coalescence par chocs intergranulaires* publiée en 1968 par Skofronick. Un fait expérimental nouveau nous a permis d'opter pour l'un de ces modèles. En effet, lors d'un dépôt d'or sur une surface de clivage (111) de Si (Masson et Kern, 1968) sous ultra-vide, il a été observé une distribution de petits cristallites de 20 à 50 Å de diamètre sur la surface. Un recuit d'une telle couche pendant 10 minutes et à une température de 250 °C est suffisant pour amorcer la coalescence des cristallites.

On a observé alors de gros cristaux de 2 000 Å autour desquels, au voisinage immédiat, il existe une accumulation de petits cristallites. Dans le cadre du modèle du mécanisme d'Ostwald, il existe autour des gros cristallites une zone appauvrie en petits cristallites; l'observation montre juste le contraire. Par conséquent, l'hypothèse de la coalescence par chocs intergranulaires (coalescence dynamique) a été retenue. Ainsi, cette étude de l'évolution des couches métalliques très minces déposées par évaporation thermique sur substrat amorphe montre clairement l'existence d'une migration intrinsèque du grain pris comme entité. Celle-ci fait apparaître la présence permanente de forces s'exerçant parallèlement au support pour provoquer le glissement des cristallites et leur fusion avec l'un de leurs voisins.

Donc, on peut penser que le mécanisme de coalescence comporte deux étapes successives. La première étape est la mise en contact de deux cristallites par migration

³ Un adatome est un atome adsorbé en surface.

brownienne de l'un vers l'autre, la deuxième peut être la coalescence proprement dite qu'on peut caractériser par un coefficient d'efficacité δ .

Le coefficient δ est intrinsèque à l'acte de coalescence car il a été trouvé qu'il est indépendant de la température et de la concentration ρ des autres cristallites présents (Métois *et al.*, 1974).

Il y a deux méthodes pour déterminer ce facteur : l'une est qualifiée d'expérimentale, l'autre est théorique.

a) Méthode expérimentale

La théorie cinétique de la coalescence introduit un coefficient β qui a pour dimension l'inverse d'un temps. Ce coefficient contient:

- un terme D qui est le coefficient de diffusion des cristallites (111) sur le substrat,
- un terme ρ qui représente la densité initiale des cristallites,
- le facteur d'efficacité δ spécifique à la coalescence par chocs intergranulaires :

$$\beta = 2\pi D \delta \rho$$

Le coefficient β étant relié directement à δ , l'étude de la variation de β avec le coefficient D et la densité ρ nous révèle l'ordre de grandeur de δ et permet, en plus, d'affirmer l'indépendance en température et en ρ de ce coefficient d'efficacité.

Les deux pentes de la variation de β en fonction de D (avec $\rho = \text{constante}$) et de ρ (avec $D = \text{constante}$) donnent un facteur d'efficacité de l'ordre de 10^{-6} .

b) Méthode théorique

L'observation de l'évolution des couches minces à l'aide du microscope électronique nous permet de saisir que la plupart des chocs intercristallites ne sont pas efficaces. Une barrière d'activation ΔG doit être surmontée au cours du choc (Kern et Le Lay, 1977) :

$$\Delta G = \int_1^{\infty} F(x) dx$$

où $F(x)$ est la force d'interaction entre cristallites :

$$F(x) = - \frac{1}{d} \left(\frac{du}{dx} \right)$$

avec $x = r/d$ et d est le diamètre moyen des cristallites.

De cette barrière d'activation résulte un facteur d'efficacité :

$$\delta = \exp (- \Delta G/RT)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Donc, pour calculer δ , on doit tout d'abord trouver le potentiel intercristallite $u(r)$. D'autre part, en mécanique statistique des molécules gazeuses, on sait que le potentiel $u(r)$ régnant entre molécules est déterminé par la fonction de distribution radiale et vice versa. Comme les cristallites (111) constituent une collection mobile, on peut leur appliquer les mêmes méthodes. De plus, la fonction de distribution⁴ $g(r)$ est accessible expérimentalement à l'aide d'une des deux méthodes d'étude des couches minces citées plus haut.

La technique standard pour déterminer directement $g(r)$ est la microscopie électronique, bien que la méthode de diffraction permet elle aussi l'obtention de cette fonction en mesurant le facteur de structure⁵ $S(k)$ (Choudry *et al.*, 1976) et en utilisant la transformée de Fourier suivante:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho^2 r} \int [S(k) - 1] k \sin kr dk$$

⁴ La définition de cette fonction sera donnée en détail au chapitre 2.

⁵ Le facteur de structure peut supprimer certaines réflexions autorisées par le réseau cristallin, ces réflexions manquantes nous aident à déterminer la structure (C. Kittel, 1972).

où ρ est le nombre de cristallites par unité de surface, r est la distance entre deux cristallites et k est le module du vecteur d'onde. Cette dernière méthode utilise une transformation de Fourier $S(k) \rightarrow g(r)$ pouvant introduire des effets qu'on ignore pour l'instant.

Cette anomalie n'est pas le seul inconvénient de cette méthode; il existe une autre qui est plus importante. La diffraction, qu'elle soit de rayons X ou d'électrons, donne une information détaillée sur la dimension des cristallites mais elle présente un désavantage quand il s'agit d'étudier l'interaction de deux cristallites se trouvant à une distance supérieure ou égale à 50 \AA l'un de l'autre. Cette distance est beaucoup plus grande que la longueur d'onde correspondante à l'onde diffractée. Par conséquent, la qualité de l'information qu'on peut obtenir est très mauvaise. C'est pour cette raison que Zanghi *et al.* (1974) ont choisi la première méthode pour mesurer la fonction de distribution radiale après la déposition de l'or sur un substrat de chlorure de potassium.

Mais, une fois la fonction de distribution radiale déterminée, un autre problème se pose : y a-t-il une approximation permettant l'extraction du potentiel $u(r)$ de la fonction de distribution expérimentale $g(r)$?

Depuis 1935, des auteurs tels que Yvon, Born et Green, Hill ... ont essayé de déterminer une théorie s'inspirant de la théorie cinétique des gaz et qui s'applique précisément aux liquides⁶. C'est dans ce cadre qu'on a trouvé les équations intégrales de "*Born-Green-Yvon*" (BGY) (Hill, 1956), de "*Percus-Yevick*" (PY) (Percus et Yevick, 1958) et de "*Hypernetted chain*" (HNC) (Croxtan, 1974). Ces approximations permettent d'extraire le potentiel $u(r)$ de la fonction de distribution $g(r)$ pour des systèmes liquides tridimensionnels. Cependant, lorsqu'on veut étudier le phénomène de coalescence des cristallites, on s'intéresse particulièrement aux interactions intergranulaires se faisant sur le plan (100) du substrat. En d'autres termes, l'approximation recherchée doit être bidimensionnelle. De ce fait, on a essayé, comme première tentative, d'adapter ces trois théories au cas bidimensionnel. Les approximations ainsi trouvées portent, par conséquent, les mêmes noms (BGY, PY et

⁶ on suppose que le système de cristallites est un liquide pour des raisons qu'on va illustrer au chapitre 3.

HNC) bien qu'il s'agissent dans ce cas d'équations intégrales bidimensionnelles (Chan, 1977).

En profitant de la disponibilité des données expérimentales sur la fonction de distribution radiale $g(r)$ de l'or sur une surface (100) KCl (Zanghi *et al.*, 1974, 1975, 1976), on a pu résoudre ces équations intégrales et extraire par la suite le potentiel d'interaction $u(r)$. Alors que les potentiels de PY et de HNC concordent entre eux, celui de BGY diffère en grandeur de ces derniers (Chan, 1977). De plus, le potentiel de BGY trouvé analytiquement par Zanghi *et al.* (1975) conduit à un facteur d'efficacité de l'ordre de 10^{-1} , valeur très grande comparée à celle trouvée expérimentalement ($\delta = 10^{-6}$).

Ces incompatibilités nous poussent donc à mettre en doute la validité de l'approximation de BGY à deux dimensions et nous obligent par conséquent à vérifier toutes les hypothèses et étapes de calculs à la base de cette théorie.

Le but principal de ce mémoire sera donc l'établissement rigoureux de cette approximation non seulement pour le cas des interactions isotropes mais aussi pour des systèmes de cristallites en interactions anisotropes, cas qu'on peut rencontrer lors de la formation de certains films minces.

CHAPITRE I

ÉQUATION GÉNÉRALE DE BGY À DEUX DIMENSIONS ET APPROXIMATION DE SUPERPOSITION

1.1 ÉQUATION GÉNÉRALE DE BGY À DEUX DIMENSIONS

1.1.1 Nomenclature

Considérons un système classique de N particules (cristallites) sur une surface S d'un substrat porté à la température T . Notre système est fermé et homogène. Soit $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = U$ son énergie potentielle lorsqu'il est dans la configuration $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. L'énergie potentielle s'écrit :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (1.1.1)$$

où $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = u(\mathbf{r}_{ij})$ est l'énergie potentielle mutuelle de deux particules se trouvant respectivement aux points \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j .

Les lois de la physique statistique nous amènent à travailler avec une distribution canonique puisque notre système est fermé. Donc, la probabilité que les particules 1, 2, ..., N soient respectivement dans $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$ est égale à

$$\frac{\exp [- U/kT] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z} \quad (1.1.2)$$

où Z est la fonction de distribution définie par

$$Z = \int \dots \int_S \exp [- U/kT] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.1.3)$$

k étant la constante de Boltzmann.

La probabilité $P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ que les particules 1, 2, ..., n soient respectivement dans $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n$, indépendamment de la configuration des N - n particules restantes, est la somme de toutes les probabilités (1.1.2) consistantes avec la configuration des particules 1 à n. Par conséquent

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int_S \exp [- U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z} \quad (1.1.4)$$

Il s'ensuit que la probabilité qu'une particule quelconque (et non nécessairement la particule 1) soit dans $d\mathbf{r}_1$, une deuxième dans $d\mathbf{r}_2, \dots$, et une autre dans $d\mathbf{r}_n$, est

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int_S \exp [- U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z} \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Cela vient du fait qu'on a N choix pour $d\mathbf{r}_1$ (n'importe laquelle des N particules peut se trouver dans $d\mathbf{r}_1$), N - 1 choix pour $d\mathbf{r}_2, \dots$, et N - n + 1 choix pour $d\mathbf{r}_n$, ce qui donne

$$N(N-1) \dots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}$$

possibilités.

La normalisation de cette dernière probabilité donne

$$\int_S \dots \int_S \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (1.1.6)$$

Notre système est homogène et on sait que dans un tel ensemble de particules, tous les points r_1 à l'intérieur de S sont équivalents. En d'autres termes, la fonction $\rho^{(1)}(r_1)$ est indépendante de r_1 :

$$\begin{aligned} \int_S \rho^{(1)}(r_1) dr_1 &= \rho^{(1)} \int_S dr_1 \\ &= \rho^{(1)} S \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

D'autre part, en mettant $n = 1$ dans l'équation (1.1.6), on obtient :

$$\int_S \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = N \quad (1.1.8)$$

En combinant (1.1.7) et (1.1.8), on trouve la relation suivante :

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{S} = \rho \quad (1.1.9)$$

où ρ est la densité macroscopique donnant le nombre de cristallites par unité de surface du substrat.

Par ailleurs, si la probabilité de trouver la particule 1 dans dr_1 est indépendante de la probabilité de trouver la particule 2 dans dr_2 , etc., alors on a :

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = [P^{(1)}(r_1)] \dots [P^{(1)}(r_n)] \quad (1.1.10)$$

1.1.2 Équation intégrro-différentielle de BGY

On peut transformer la relation (1.1.5) en une équation intégrro-différentielle en utilisant le processus suivant: appliquons d'abord l'opérateur logarithme à chaque membre de cette relation :

$$\ln \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \ln \frac{N!}{(N-n)!} - \ln Z + \ln \int_S \dots \int \exp [- U/kT] dr_{n+1} \dots dr_N \quad (1.1.11)$$

Différentions ensuite cette équation par rapport aux coordonnées de la particule 1¹ :

$$\nabla_1 \ln \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = - \frac{1}{kT} \frac{\int_S \dots \int \exp [- U/kT] \nabla_1(U) dr_{n+1} \dots dr_N}{\int_S \dots \int \exp [- U/kT] dr_{n+1} \dots dr_N} \quad (1.1.12)$$

Puisque l'opérateur gradient ∇_1 n'agit que sur les coordonnées de la particule 1, alors on a forcément :

$$\begin{aligned} \nabla_1 U(r_1, \dots, r_N) &= \sum_{i=2}^N \nabla_1 u(r_{1i}) \\ &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \nabla_1 u(r_{1i}) \end{aligned} \quad (1.1.13)$$

Remplaçons $\nabla_1 U$ par son expression dans l'équation (1.1.12) :

$$\begin{aligned} - kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) &= \frac{\sum_{i=2}^n \int_S \dots \int \exp [- U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) dr_{n+1} \dots dr_N}{\int_S \dots \int \exp [- U/kT] dr_{n+1} \dots dr_N} \\ &\quad + \frac{\sum_{i=n+1}^N \int_S \dots \int \exp [- U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) dr_{n+1} \dots dr_N}{\int_S \dots \int \exp [- U/kT] dr_{n+1} \dots dr_N} \end{aligned} \quad (1.1.14)$$

¹ Z ne dépend pas des coordonnées des N particules.

Puisque dans l'équation (1.1.14) la somme $\sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i})$ est indépendante de $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$, on peut alors écrire :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) \left[\frac{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N} \right] d\mathbf{r}_i \quad (1.1.15)$$

Le terme entre crochets dans l'équation (1.1.15) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N} = \\ & = \frac{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\frac{Z}{Z}} \\ & = \frac{P^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \\ & = \frac{1}{(N-n)} \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \quad (1.1.16) \end{aligned}$$

En tenant compte de (1.1.16) dans l'équation (1.1.15), on obtient :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) =$$

$$\sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \frac{1}{(N-n)} \sum_{i=n+1}^N \int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) d\mathbf{r}_i \quad (1.1.17)$$

Mais, comme l'intégrale

$$\int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) d\mathbf{r}_i$$

est indépendante de l'indice i et garde la même valeur pour les $(N - n)$ termes de la somme $\sum_{i=n+1}^N$, alors, en prenant $i = n + 1$, on peut simplifier l'équation (1.1.17) et écrire :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) =$$

$$\sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1})}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1n+1}) d\mathbf{r}_{n+1} \quad (1.1.18)$$

Pour $n = 2$, l'équation (1.1.18) donne :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) + \int_S \frac{\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_3 \quad (1.1.19)$$

Pour alléger l'écriture, nous adoptons la notation suivante :

$$N^{(n)}(12 \dots N) = \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (1.1.20)$$

ce qui transforme l'équation (1.1.19) en

$$-kT \nabla_1 \ln N^{(2)}(12) = \nabla_1 u(r_{12}) + \int_S \frac{N^{(3)}(123)}{N^{(2)}(12)} \nabla_1 u(r_{13}) dr_3 \quad (1.1.21)$$

De même, pour $n = 1$, on a :

$$-kT \rho \nabla_1 \ln \rho^{(1)}(r_1) = \int_S N^{(2)}(12) \nabla_1 u(r_{12}) dr_2 \quad (1.1.22)$$

Le membre gauche de cette équation s'annule puisque $\rho^{(1)}(r_1) = \rho = \text{constante}$ (ég. 1.1.9). Finalement, on obtient une deuxième équation qui va nous servir dans des calculs ultérieurs :

$$\int_S N^{(2)}(12) \nabla_1 u(r_{12}) dr_2 = 0 \quad (1.1.23)$$

La relation (1.1.21) représente l'équation générale de Born-Green-Yvon. Elle peut être appliquée à un cristal comme à un fluide car, jusqu'à maintenant, on a pas utilisé les propriétés physiques du système pour y aboutir. On va voir dans les prochains chapitres comment ces propriétés vont modifier la forme de cette équation intégrale.

1.2 APPROXIMATION DE SUPERPOSITION

La relation (1.1.18) pour $n = 1, 2, 3, \dots, N$, mène à une série d'équations différentielles dont les inconnues sont les $\rho^{(n)}$. Chacune de ces équations, exceptée la dernière, comprend la solution de la suivante. Le dénouement de cette difficulté peut s'effectuer soit en commençant par résoudre la dernière équation et en revenant étape par étape pour résoudre le reste (Backwards method), soit en utilisant une expression approximative de $\rho^{(n+1)}$ en fonction de $\rho^{(n)}$. Une de ces approximations provient de l'hypothèse que seulement les interactions binaires entre les particules doivent être prises en considération. Les conséquences de cette hypothèse sont examinées dans l'article de Born et de Green (1946) où ils ont montré que la relation (1.1.18), pour $n = 1$, est réduite à l'équation de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz.

Évidemment, une théorie rigoureuse des liquides ne peut pas être fondée sur cette base particulière, mais il existe une approximation alternative qui a donné toujours des résultats assez satisfaisants. C'est *l'approximation de superposition*. Elle consiste à négliger l'effet de la non-additivité de l'énergie que crée chaque paire de particules et de supposer par conséquent que la probabilité $P^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_1 dr_2 dr_3$ de trouver les molécules 1, 2 et 3 dans $dr_1 dr_2 dr_3$ est proportionnelle au produit des trois probabilités de présence de deux particules :

$$P^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_1 dr_2 dr_3 = A \left(P^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \right) \left(P^{(2)}(r_1, r_3) dr_1 dr_3 \right) \left(P^{(2)}(r_2, r_3) dr_2 dr_3 \right) \quad (1.2.1)$$

D'autre part, si l'on est dans le cas limite des probabilités indépendantes (éq. 1.1.10), alors cette probabilité ternaire devient :

$$P^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_1 dr_2 dr_3 = \left(P^{(1)}(r_1) dr_1 \right) \left(P^{(1)}(r_2) dr_2 \right) \left(P^{(1)}(r_3) dr_3 \right) \quad (1.2.2)$$

En comparant (1.2.1) et (1.2.2), on peut tirer la constante A :

$$A = \frac{1}{P^{(1)}(r_1) P^{(1)}(r_2) P^{(1)}(r_3) dr_1 dr_2 dr_3}$$

L'équation (1.2.1) devient ainsi :

$$P^{(3)}(r_1, r_2, r_3) = \frac{P^{(2)}(r_1, r_2) P^{(2)}(r_1, r_3) P^{(2)}(r_2, r_3)}{P^{(1)}(r_1) P^{(1)}(r_2) P^{(1)}(r_3)} \quad (1.2.3)$$

On peut changer la forme de cette équation en utilisant la relation (1.1.5) entre $P^{(n)}$ et $\rho^{(n)}$ et le fait qu'on a supposé que :

$$N^{(n)}(12 \dots N) = \rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

Ainsi, on obtient la relation suivante :

$$N^{(3)}(123) = \frac{N!}{(N-3)!} \frac{(N-2)!}{(N-1)!} \frac{(N-2)!}{(N-1)!} \frac{(N-2)!}{(N-1)!} \frac{N^{(2)}(12) N^{(2)}(13) N^{(2)}(23)}{\rho^{(1)}(1) \rho^{(1)}(2) \rho^{(1)}(3)}$$

$$= \frac{N^{(2)}(12) N^{(2)}(13) N^{(2)}(23)}{\rho^3} \quad (1.2.4)$$

où l'on a négligé le terme :

$$\frac{N!}{(N-3)!} \frac{(N-2)!}{(N-1)!} \frac{(N-2)!}{(N-1)!} \frac{(N-2)!}{(N-1)!} = \frac{N(N-2)}{(N-1)^2} = 1 - \frac{1}{(N-1)^2} = 1 + O\left(\frac{1}{N^2}\right)$$

qui est de l'ordre de $1/N^2$ pour N très grand.

La relation (1.2.4) représente l'approximation de superposition de Kirkwood (Kirkwood, 1935).

Il est possible de trouver d'autres formes de cette approximation en introduisant un potentiel $W^{(n)}$ défini par :

$$\begin{aligned} \exp \left[- \frac{W^{(n)}(12 \dots n)}{kT} \right] &= \frac{P^{(n)}(12 \dots n)}{P^{(1)}(1) \dots P^{(1)}(n)} \\ &= C^{(n)}(12 \dots n) \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

En portant cette dernière relation dans (1.2.3), on obtient :

$$W^{(3)}(123) = W^{(2)}(12) + W^{(2)}(13) + W^{(2)}(23) \quad (1.2.6)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \nabla_1 W^{(3)}(123) &= \nabla_1 W^{(2)}(12) + \nabla_1 W^{(2)}(13) \\ \nabla_2 W^{(3)}(123) &= \nabla_2 W^{(2)}(12) + \nabla_2 W^{(2)}(23) \\ \nabla_3 W^{(3)}(123) &= \nabla_3 W^{(2)}(13) + \nabla_3 W^{(2)}(23) \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

Une des conséquences de l'introduction de l'approximation de superposition se traduit par la décomposition de $W^{(3)}$ en trois potentiels binaires (éq. (1.2.6)). Ceci est équivalent (éq. (1.2.7)) à supposer que dans un triplet de particules 1, 2, 3, la force moyenne subie, par exemple, par la particule 1, est justement la somme de ce qu'on doit trouver si les particules 2 et 3 étaient fixées séparément aux points \mathbf{r}_2 et \mathbf{r}_3 . Cela

revient à négliger l'effet sur $W^{(3)}(123)$ de la perturbation créée par les $(N - 3)$ autres particules et causée par la présence simultanée des particules 2 et 3.

1.3 CONCLUSION

La combinaison de l'équation générale de BGY et de l'approximation de superposition de Kirkwood donne une première équation de base qui nous sera utile dans l'établissement des deux équations intégrales de BGY relatives aux systèmes isotropes et anisotropes :

$$-kT \nabla_1 \ln N^{(2)}(12) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S N^{(2)}(13) N^{(2)}(23) \nabla_1 u(r_{13}) dr_3 \quad (1.3.1)$$

La deuxième équation de base sera, comme on l'a mentionné ci-haut, la relation (1.1.23).

CHAPITRE II

FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

2.1 DÉFINITION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

2.1.1 Fonction de corrélation

On a vu précédemment (éq. (1.1.10)) que si la probabilité de trouver la particule 1 dans $d\mathbf{r}_1$ est indépendante de la probabilité de trouver la particule 2 dans $d\mathbf{r}_2$, ... , etc., on peut alors écrire :

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = [P^{(1)}(\mathbf{r}_1)] \dots [P^{(1)}(\mathbf{r}_n)] \quad (2.1.1)$$

Mais quand ces probabilités sont dépendantes, on peut introduire une fonction de corrélation $C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ représentant le facteur par lequel $P^{(n)}$ dévie du membre droit de l'équation (2.1.1) (probabilités indépendantes).

Ainsi, on définit d'une façon générale $C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ comme

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = [P^{(1)}(\mathbf{r}_1)] \dots [P^{(1)}(\mathbf{r}_n)] C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.1.2)$$

De même, on peut définir une autre fonction de corrélation, souvent employée par Kirkwood (1935), en utilisant le résultat précédent et la relation entre $P^{(n)}$ et $\rho^{(n)}$.

Sachant que $\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}$, alors on peut transformer l'équation (2.1.2) en

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)] \dots [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)] \frac{N!}{(N-n)! N^n} C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

ou bien

$$\begin{aligned}\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)] \dots [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)] g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)\end{aligned}\quad (2.1.3)$$

avec

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)! N^n} C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.1.4)$$

Pour $n = 2$, on a :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.1.5)$$

La fonction de corrélation $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g^{(2)}(r_{12})$ conduit, pour un système où les forces intercrystallites sont centrales, à la fonction de distribution radiale $g(r)$. Ainsi, on trouve qu'il est préférable de travailler avec $g^{(n)}$ plutôt qu'avec $C^{(n)}$, mais cette dernière peut toujours être trouvée en recourant à l'équation (2.1.4).

2.1.2 Application à un fluide

Pour un fluide, $\rho^{(2)}$ dépend seulement de la distance intercrystallites $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ puisque les forces mises en jeu sont centrales :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(r_{12}) \quad (2.1.6)$$

En portant cette relation dans (2.1.5), on peut écrire :

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(r_{12}) \quad (2.1.7)$$

En prenant $n = 2$ dans (1.1.6) et en y portant la relation (2.1.5), on obtient :

$$\rho^2 \int_S \int g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N-1) \quad (2.1.8)$$

Puisque $g^{(2)}$ ne dépend que de r_{12} , alors l'équation ci-dessus peut prendre la forme suivante :

$$\rho \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = (N - 1) \quad (2.1.9)$$

$g^{(2)}$ est justement la fonction de distribution radiale $g(r_{12})$ trouvée expérimentalement par les méthodes de diffraction des rayons X (Eisenstein et Gingrich, 1942; Gingrich, 1943) et de la microscopie électronique (Zanghi *et al.*, 1974). Les raisons de cette affirmation vont apparaître dans ce qui suit. La probabilité qu'un cristallite particulier soit dans $d\mathbf{r}_1$ au point \mathbf{r}_1 quand un autre se trouve dans $d\mathbf{r}_2$ au point \mathbf{r}_2 est :

$$(N - 1) P^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{\rho^2}{N} g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.1.10)$$

Il s'ensuit donc que si un cristallite donné est fixé au point \mathbf{r}_1 , la probabilité d'observer un deuxième cristallite (non spécifié) dans $d\mathbf{r}_2$ au point \mathbf{r}_2 est égale à :

$$\text{const} \times g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_2 \quad (2.1.11)$$

Il suffit d'intégrer cette expression sur toute la surface S pour évaluer la constante :

$$\text{const} \times \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = (N - 1) \quad (2.1.12)$$

En effet, en intégrant sur la surface S toute entière, on peut rencontrer les $(N - 1)$ autres cristallites. En comparant cette expression à l'équation (2.1.9), on trouve :

$$\text{const} = \rho \quad (2.1.13)$$

Donc, la probabilité de trouver une deuxième particule dans $d\mathbf{r}_{12}$ au point \mathbf{r}_2 , quand une autre bien spécifiée soit dans $d\mathbf{r}_1$, est :

$$\rho g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} \quad (2.1.14)$$

Le nombre de cristallites se trouvant à une distance, variant de r à $r + dr$, d'un cristallite spécifié, est donc¹

¹ En coordonnées polaires, $d\mathbf{r}_{12}$ est égale à $r dr d\theta$ et puisqu'on cherche le nombre de particules dans la couronne de rayons r et $r + dr$ (θ varie de 0 à 2π), alors on peut remplacer $d\mathbf{r}_{12}$ par $2\pi r dr$.

$$\rho \cdot g^2(r) \cdot 2\pi r \, dr \quad (2.1.15)$$

L'intégration de cette expression sur toute la surface S, donne :

$$\rho \int_S g^{(2)}(r) \cdot 2\pi r \, dr = (N - 1) \quad (2.1.16)$$

Les équations (2.1.15) et (2.1.16) caractérisent la fonction de distribution expérimentale $g(r)$. C'est pour cette raison qu'on va omettre dans la suite l'exposant 2 de $g^{(2)}$.

2.2 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Après la condensation d'un dépôt sur la surface du substrat (ex. : Au / (100)KCl), on peut obtenir par la méthode de la microscopie électronique les différentes micrographies montrant la variation du diamètre moyen des cristallites avec la température du recuit T_s (fig. 2.1).

Pour chaque micrographie, on enregistre les coordonnées (x, y) d'à peu près 3 000 cristallites et on calcule par la suite toutes les distances intercristallites r . La fréquence d'apparition de chaque distance est mise dans un tableau dans le but de construire la fonction $2\pi r \rho(r) \, dr$ qui mesure la probabilité de trouver deux cristallites arbitraires à une distance variant de r à $r + dr$ l'un de l'autre². Si ρ est la densité moyenne de cristallites, $g(r) = \rho(r)/\rho$ représente alors la fonction de distribution radiale. Ici, cette fonction est isotrope mais rien n'empêche de mesurer celles qui sont anisotropes et qui fournissent des informations très importantes sur les interactions intercristallites se faisant dans des directions privilégiées. Dans ce cas, la fonction qu'on trouve dépend nécessairement de la direction r_{ij} selon laquelle les cristallites interagissent ($\rho(r) \neq \rho(r)$).

² $\rho(r)$ est la densité de cristallites dans un disque de rayon r autour d'une particule prise comme référence.

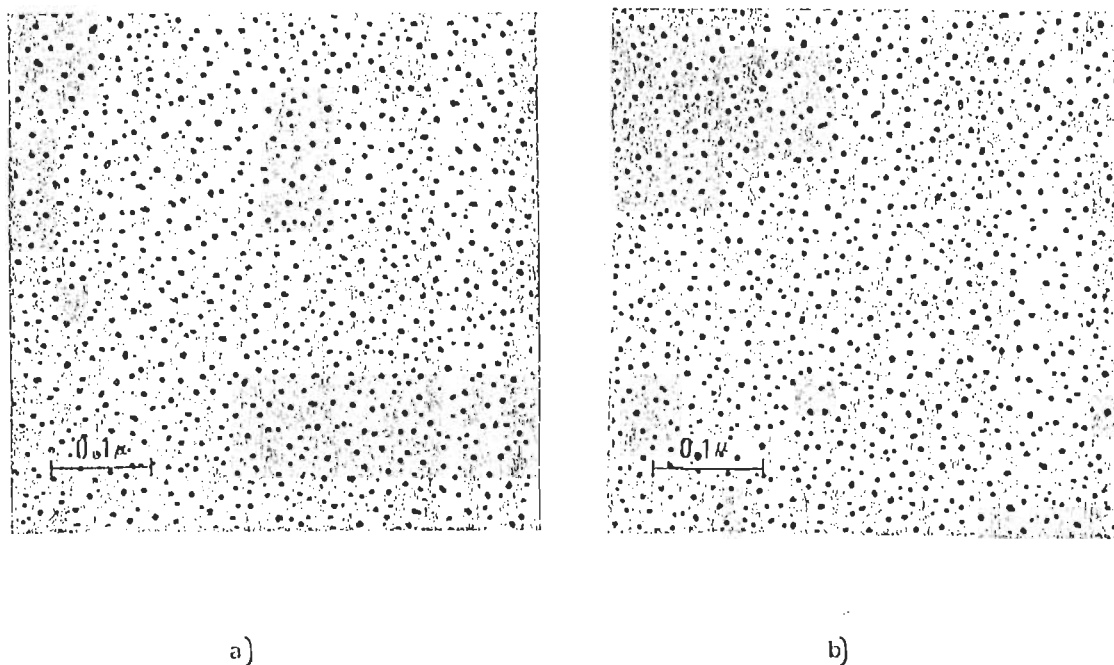


Figure 2.1* Micrographies électroniques des cristallites d'or sur un substrat de KCl après déposition à 290 K (a) et recuit du même dépôt à 390 K pendant 15 min (b).

* tiré de : J. C. Zanghi, J. J. Metois et R. Kern, 1974, *Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate. Phil. Mag.*, 29,1213.

Les figures (2.2) et (2.3) montrent l'allure de la fonction de distribution isotrope $g(r)$ dans les cas d'un dépôt sans recuit et d'un autre avec recuit. La différence d'allure entre les deux graphiques est bien évidente.

La fonction de distribution radiale peut donc être prise comme preuve d'existence d'un mouvement brownien des petites particules sur la surface du substrat (Zanghi *et al.*, 1974). À cause de la présence des forces répulsives entre les cristallites $g(r)$ peut tomber en dessous de 1 pour des distances intercristallites r très petites. L'apparition des oscillations dans le cas d'un dépôt avec recuit indique la tendance des cristallites à prendre des positions d'équilibre.

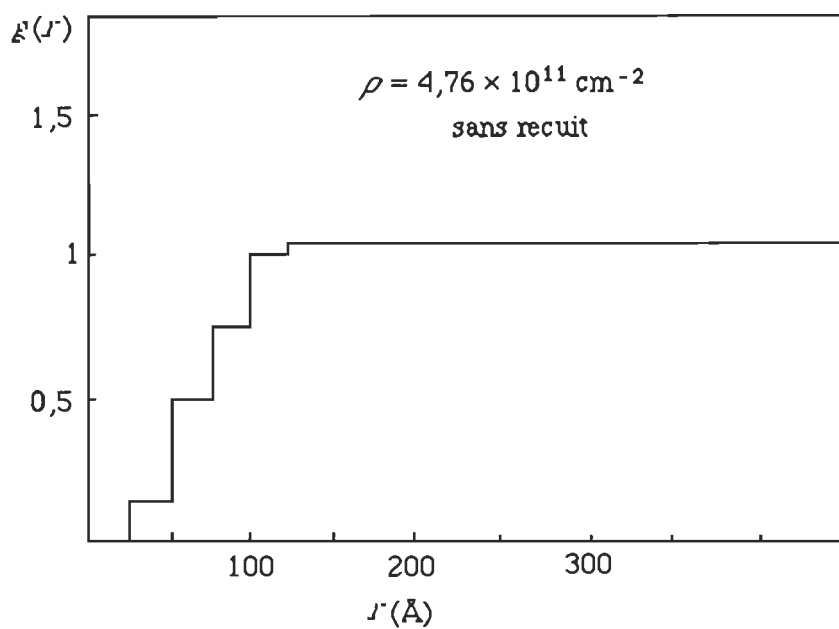


Figure 2.2 Fonction de distribution radiale dans le cas d'un dépôt sans recuit.

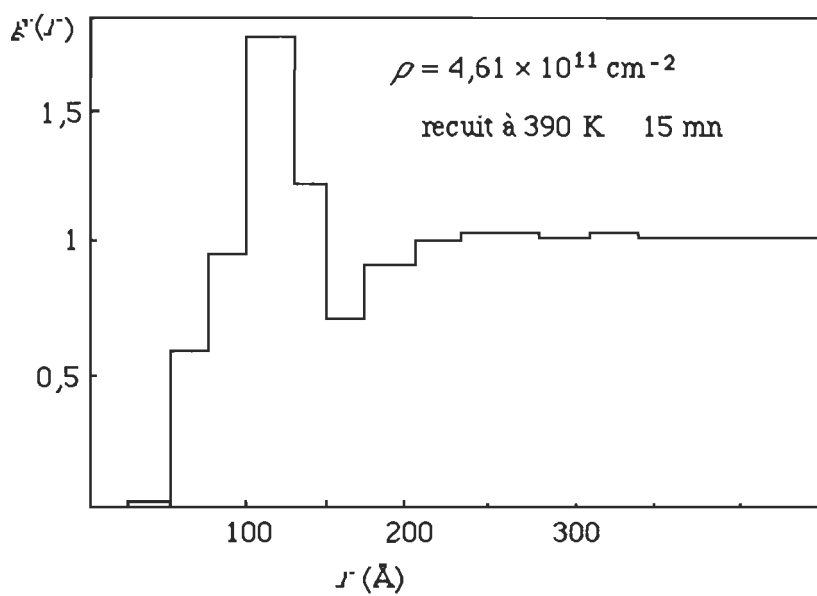


Figure 2.3 Fonction de distribution radiale dans le cas d'un dépôt avec recuit.

CHAPITRE III

RELATION ENTRE LE POTENTIEL D'INTERACTION DE DEUX PARTICULES ET LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DANS LE CAS DES INTERACTIONS ISOTROPES

3.1 INTRODUCTION

Généralement, lorsqu'on analyse un système de cristallites déposés sur la surface d'un substrat amorphe, on constate que son état s'approche beaucoup de celui d'un liquide. En effet, comme on l'a mentionné dans l'introduction, la phase qui nous préoccupe le plus dans la formation d'une couche mince, est le passage de la structure granulaire à la structure insulaire. Entre ces deux étapes, la densité des cristallites déposés sur le substrat est très grande devant celle d'un gaz ($\rho \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), donc la représentation de notre système par un gaz est complètement rejetée. D'autre part, à courte distance, c'est-à-dire au niveau de la dimension des îlots, le dépôt présente un ordre complet contrairement à ce qui se passe au niveau de tout l'échantillon où les îlots sont distribués en désordre sur la surface du substrat. De ce fait, supposer que le système de cristallites est un solide, n'est pas une bonne approche puisque la phase solide est souvent caractérisée par un ordre complet. En plus, on sait que la structure du dépôt est intermédiaire entre ces deux états (gaz et solide). Donc, dans la plupart des théories des couches minces, on suppose que le système de cristallites est sous forme liquide et que les interactions se faisant au sein de ce dépôt sont isotropes; cependant, il existe des exceptions à cette hypothèse, les cristallites peuvent interagir d'une façon anisotrope. Ce dernier cas sera traité en détail au chapitre 5.

3.2 ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS DES INTERACTIONS ISOTROPES

Dans un liquide, les forces interparticules sont centrales et par conséquent l'énergie potentielle mutuelle de deux particules u et la probabilité binaire $N^{(2)}$ dépendent seulement de la distance interparticules $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Donc, nos équations de base (eq. (1.3.1) et (1.1.23)) changent de forme et deviennent :

$$-kT \nabla_1 \ln N^{(2)}(r_{12}) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S N^{(2)}(r_{13}) N^{(2)}(r_{23}) \nabla_1 u(r_{13}) d\mathbf{r}_3 \quad (3.2.1)$$

et

$$\int_S N^{(2)}(r_{12}) \nabla_1 u(r_{12}) d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (3.2.2)$$

Dans ce qui suit, nous transformons la relation intégral-différentielle (3.2.1) en une équation purement intégrale.

On peut écrire les gradients dans l'équation (3.2.1) sous une forme explicite¹:

$$\nabla_1 \ln N^{(2)}(r_{12}) = -\frac{r_{12}}{r_{12}^3} \frac{d \ln N^{(2)}(r_{12})}{dr_{12}} \quad (3.2.3)$$

$$\nabla_1 u(r_{12}) = -\frac{r_{12}}{r_{12}^3} u'(r_{12}) \quad (3.2.4)$$

et

$$\nabla_1 u(r_{13}) = -\frac{r_{13}}{r_{13}^3} u'(r_{13}) \quad (3.2.5)$$

Projetons l'équation (3.2.1) dans la direction du vecteur unitaire $\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$:

$$-kT \frac{d \ln N^{(2)}(r_{12})}{dr_{12}} = u'(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S \frac{\mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{13}^3 r_{12}} u'(r_{13}) N^{(2)}(r_{13}) N^{(2)}(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (3.2.6)$$

¹ Le symbole prime de u indique qu'il s'agit de la dérivée totale par rapport à son argument.

Soit (fig. 3.1) :

$$R = r_{12} \quad s = r_{13} \quad r = r_{23}$$

Les coordonnées cartésiennes x, y définies dans la figure 3.1 deviennent :

$$x = \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2R} \quad (3.2.7)$$

$$y = (s^2 - x^2)^{1/2} = \frac{\Gamma}{2R} \quad (3.2.8)$$

avec

$$\Gamma = [2R^2(s^2 + r^2) - R^4 - (s^2 - r^2)^2]^{1/2} \quad (3.2.9)$$

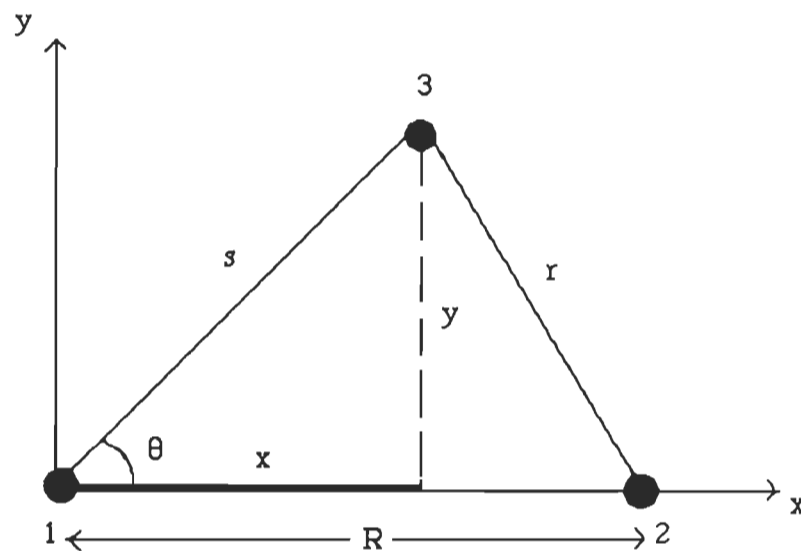


Figure 3.1 Relation entre les coordonnées cartésiennes et polaires .

D'autre part, le produit scalaire normalisé des vecteurs \mathbf{r}_{12} et \mathbf{r}_{13} est défini par

$$\frac{\mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{13} r_{12}} = \frac{x}{s} = \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2R s} \quad (3.2.10)$$

En tenant compte de la relation (3.2.10), l'équation (3.2.6) devient :

$$-kT \frac{d \ln N^{(2)}(R)}{dR} = u'(R) + \frac{1}{\rho^3} \int_s \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2R s} u'(s) N^{(2)}(s) N^{(2)}(r) d\mathbf{r}_3 \quad (3.2.11)$$

L'élément de surface à deux dimensions $d\mathbf{r}_3$ est donné par

$$d\mathbf{r}_3 = dx dy \quad (3.2.12)$$

Le Jacobien permettant le passage des coordonnées cartésiennes (x,y) aux coordonnées polaires (r, s) est égal à :

$$\begin{aligned} D_{(x,y)}(r,s) &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial s} & \frac{\partial x}{\partial r} \\ \frac{\partial y}{\partial s} & \frac{\partial y}{\partial r} \end{vmatrix} \\ &= \frac{2sr}{\Gamma} \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

Nous avons utilisé les équations (3.2.7) et (3.2.8) pour arriver à ce résultat. Donc, en coordonnées polaires, $d\mathbf{r}_3$ est égal à

$$d\mathbf{r}_3 = D_{(x,y)}(r,s) dr ds = \frac{2sr}{\Gamma} dr ds \quad (3.2.14)$$

En portant (3.2.14) dans (3.2.11), on obtient :

$$-kT \frac{d \ln N^{(2)}(R)}{dR} = u'(R) + \frac{1}{\rho^3} \int_s \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) N^{(2)}(s) N^{(2)}(r) r ds dr \quad (3.2.15)$$

Les limites d'intégration sont :

$$0 \leq s \leq \infty \quad \text{et} \quad |R - s| \leq r \leq R + s \quad (3.2.16)$$

En effet, la figure 3.1 nous permet de trouver la relation trigonométrique suivante :

$$r^2 = R^2 + s^2 - 2R s \cos\theta \quad (3.2.17)$$

et puisque θ varie de 0 à 2π , alors r est maximal si $\cos\theta = -1$ et est minimal si $\cos\theta = 1$. Ainsi, quand s varie de zéro à l'infini, r varie entre les bornes d'intégration suivantes :

$$\begin{aligned} r_{\min} &= (R^2 + s^2 - 2R s)^{1/2} \\ &= |R - s| \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

$$\begin{aligned} r_{\max} &= (R^2 + s^2 + 2R s)^{1/2} \\ &= R + s \end{aligned} \quad (3.2.19)$$

Ainsi, l'équation (3.2.15) prend la forme :

$$-kT \frac{d \ln N^{(2)}(R)}{dR} = u'(R) + \frac{1}{\rho^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) N^{(2)}(s) N^{(2)}(r) r dr \quad (3.2.20)$$

En faisant subir à l'équation (3.2.2) les mêmes opérations que celles appliquées à la relation (3.2.1), on trouve :

$$0 = \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) N^{(2)}(s) r dr \quad (3.2.21)$$

En multipliant (3.2.21) par $\frac{\rho^2}{\rho^3}$, on obtient :

$$0 = \frac{1}{\rho^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) N^{(2)}(s) \rho^2 r dr \quad (3.2.22)$$

En soustrayant l'équation (3.2.20) de l'équation (3.2.22), on a :

$$-kT \frac{d \ln N^{(2)}(R)}{dR} = u'(R) + \frac{1}{\rho^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) N^{(2)}(s) [N^{(2)}(r) - \rho^2] r dr \quad (3.2.23)$$

Introduisons la fonction de distribution radiale en utilisant la relation (2.1.5) :

$$N^{(2)} = \rho^{(2)} = \rho^2 g \quad (3.2.24)$$

dans (3.2.24) dans (3.2.23), on obtient :

$$- \frac{d}{dR} [kT \ln g(R) + u(R)] = \rho \int_0^\infty u'(s) g(s) ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \quad (3.2.25)$$

On peut intégrer sur les valeurs négatives de r en définissant $g(-r) = g(r)$. Ceci nous permet alors de remplacer $|R-s|$ par $R-s$. En effet, si $R < s$ on a :

$$\begin{aligned} \int_{s-R}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr &= \int_{s-R}^{R-s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \\ &+ \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

$$= \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \quad (3.2.27)$$

Le premier terme du membre droit de l'équation (3.2.26) est nul car l'argument de l'intégrale est une fonction impaire.

Donc, l'équation (3.2.25) peut être écrite sous la forme suivante :

$$-\frac{d}{dR} [kT \ln g(R) + u(R)] = \rho \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \quad (3.2.28)$$

L'intégration de cette équation sur R entre $R = R_1$ et $R = R_2 = \infty$, donne :

$$kT \ln g(R_1) + u(R_1) = \rho \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \quad (3.2.29)$$

Le terme $\lim_{R_2 \rightarrow \infty} [kT \ln g(R_2) + u(R_2)]$ est nul puisque deux particules se trouvant à une distance infinie l'une de l'autre, n'interagissent pas (quand $R_2 \rightarrow \infty$, $g(R_2) \rightarrow 1$ et $u(R_2) \rightarrow 0$).

Graphiquement, on peut déviser la région d'intégration $\int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} dr$ (région

rayée de la figure 3.2) en trois parties :

$$\int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} dr =$$

$$\begin{aligned}
 & \int_{R_1-s}^{R_1+s} dr \int_{R_1}^{r+s} dR + \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_1+s}^{R_2-s} dr \int_{r-s}^{r+s} dR + \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2-s}^{R_2+s} dr \int_{r-s}^{R_2} dR \\
 & \quad \text{(I)} \qquad \qquad \qquad \text{(II)} \qquad \qquad \qquad \text{(III)} \qquad (3.2.30)
 \end{aligned}$$

Calculons maintenant l'intégrale

$$\begin{aligned}
 \int_A^B \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR &= \int_A^B \frac{R}{\Gamma} dR + (s^2 - r^2) \int_A^B \frac{dR}{R\Gamma} \\
 &= I_1(A, B) + (s^2 - r^2) I_2(A, B) \qquad (3.2.31)
 \end{aligned}$$

$$= I(A, B) \qquad (3.2.32)$$

Pour ce faire, utilisons la relation (Abramowitz et Stegun, 1965)

$$\begin{aligned}
 \int [(a + bx)(c + dx)]^{-1/2} dx &= -(-bd)^{-1/2} \sin^{-1} \left(\frac{2bdx + ad + bc}{bc - ad} \right) \\
 & \qquad (b > 0, d > 0) \qquad (3.2.33)
 \end{aligned}$$

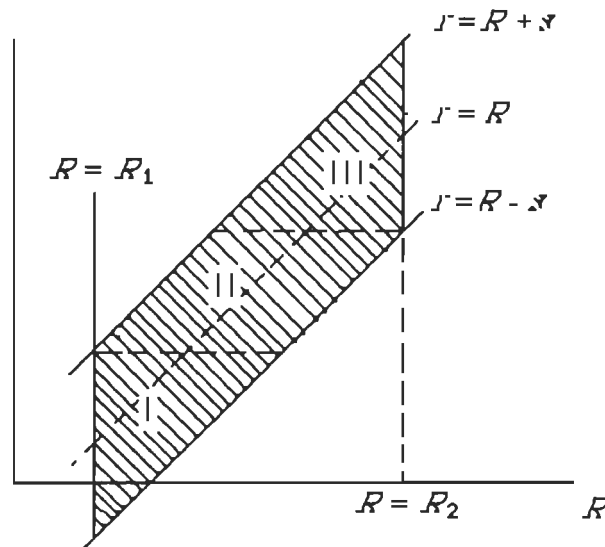


Figure 3.2 Région d'intégration sur r et R .

I_1 peut être transformée sous cette forme en posant

$$a = -(s+r)^2 \quad c = (s-r)^2 \quad b = 1 \quad d = -1 \quad (3.2.34)$$

On trouve ainsi :

$$I_1(A, B) = \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - B^2}{2rs} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - A^2}{2rs} \right) \right] \quad (3.2.35)$$

De même, on peut évaluer I_2 en faisant le changement de variable $x \rightarrow 1/z$ et en prenant

$$a = -1 \quad b = (s+r)^2 \quad c = 1 \quad d = -(s-r)^2 \quad (3.2.36)$$

Il vient :

$$I_2(A, B) = \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \left(\frac{-(s^2 - r^2)^2 + B^2(s^2 + r^2)}{2rsB^2} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - A^2(s^2 + r^2)}{2rsA^2} \right) \right] \quad (3.2.37)$$

On peut maintenant évaluer $I(A, B)$ dans les trois régions de la figure 3.2 :

région I :

$$I(R_1, r+s) = I_1(R_1, r+s) + (s^2 - r^2) I_2(R_1, r+s) \quad (3.2.38)$$

$$I_1(R_1, r+s) = \frac{1}{2} \left[\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - R_1^2}{2rs} \right) \right] \quad (3.2.39)$$

$$I_2(R_1, r+s) = \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1}(1) - \sin^{-1} \left(\frac{(s^2 - r^2)^2 + (s^2 + r^2) R_1^2}{2rsR_1^2} \right) \right] \quad (3.2.40)$$

Cela implique que

$$I(R_1, r+s) = \frac{1}{2} [\sin^{-1} Z_1 - \sin^{-1} Z_2] \quad (3.2.41)$$

avec

$$Z_1 = \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} \quad (3.2.42)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2) R_1^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR_1^2} \quad (3.2.43)$$

région II :

$$I(r-s, r+s) = I_1(r-s, r+s) + (s^2 - r^2) I_2(r-s, r+s) \quad (3.2.44)$$

$$I_1(r-s, r+s) = \frac{1}{2} [\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(1)] \quad (3.2.45)$$

$$I_2(r-s, r+s) = \frac{1}{2(s^2 - r^2)} [\sin^{-1}(1) - \sin^{-1}(-1)] \quad (3.2.46)$$

Donc

$$\begin{aligned} I(r-s, r+s) &= \frac{1}{2} [\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(1) + \sin^{-1}(1) - \sin^{-1}(-1)] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.2.47)$$

région III :

$$I(r-s, R_2) = I_1(r-s, R_2) + (s^2 - r^2) I_2(r-s, R_2) \quad (3.2.48)$$

$$I_1(r-s, R_2) = \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2rs} \right) - \sin^{-1}(1) \right] \quad (3.2.49)$$

$$I_2(r-s, R_2) = \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \left(\frac{(s^2 - r^2)^2 + R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} \right) - \sin^{-1}(-1) \right] \quad (3.2.50)$$

D'où

$$I(r-s, R_2) = \sin^{-1}(\gamma_1) + \sin^{-1}(\gamma_2) \quad (3.2.51)$$

avec

$$\gamma_1 = \frac{(s^2 - r^2)^2 - R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} \quad (3.2.52)$$

$$\gamma_2 = \frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2rs} \quad (3.2.53)$$

$I(r-s, R_2)$ reste fini quand $R_2 \rightarrow \infty$, mais $r(g(r) - 1) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$. Donc

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2-s}^{R_2+s} r[g(r) - 1] I(r-s, R_2) dr = 0 \quad (3.2.54)$$

Finalement, seule la région 1 contribue dans l'équation (3.2.29) :

$$\begin{aligned} kT \ln g(R_1) + u(R_1) &= \rho \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{R_1-s}^{R_1+s} r[g(r) - 1] dr \int_{R_1}^{r+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR \\ &= \frac{\rho}{2} \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{R_1-s}^{R_1+s} r[g(r) - 1] [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr \end{aligned} \quad (3.2.55)$$

En omettant l'indice 1 de R dans l'équation ci-dessus, on obtient :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho I_{\text{BGY}}(R) \quad (3.2.56)$$

où

$$I_{\text{BGY}}(R) = \int_0^\infty u'(s)g(s) K_{\text{BGY}}(R, s) ds \quad (3.2.57)$$

et

$$K_{\text{BGY}}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1] [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr \quad (3.2.58)$$

avec

$$Z_1 = \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} \quad (3.2.59)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2) R_1^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR_1^2} \quad (3.2.60)$$

Ces cinq dernières équations représentent *l'approximation de Born-Green-Yvon* à deux dimensions dans le cas des interactions isotropes.

3.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons trouvé une approximation mathématique permettant l'extraction du potentiel d'interaction $u(R)$ de la fonction de distribution radiale. Dans le chapitre suivant, nous verrons comment on peut déterminer numériquement $u(R)$ à l'aide de cette approximation et des données expérimentales disponibles sur $g(r)$.

CHAPITRE IV

APPLICATION DE L'APPROXIMATION DE BGY À L'EXEMPLE DE L'OR SUR (100) KCl.

4.1 EXPRESSION ALGÈBRIQUE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

La microscopie électronique s'est révélée être la méthode la plus convenable dans l'étude des fonctions de distribution radiales. Elle a fourni une masse considérable d'informations : la simple consultation de tables précisant la variation de g en fonction de r montre l'extrême richesse des résultats obtenus. Le tableau 4.1 donne, à titre d'exemple, les résultats trouvés par Zanghi *et al.*(1974) pour différentes valeurs de la densité totale des cristallites ρ .

Cependant, pour résoudre le système d'équations de BGY, on a besoin de l'expression algébrique de $g(r)$.

D'une façon générale, l'analyse des graphiques formés par l'ensemble des points $(r, g(r))$ pour différentes densités ρ (fig. 4.1) nous permet de constater que la fonction de distribution radiale est assez bien représentée par l'expression suivante:

$$g(r) = 1 - \frac{\delta \exp(-\alpha r) \cos(\beta r + \gamma)}{r} \quad (4.1)$$

Pour une densité ρ donnée, δ, α, β et γ sont des constantes qu'on peut déterminer en appliquant cette expression à quatre points expérimentaux bien choisis et en résolvant le système d'équations ainsi trouvé.

Tableau 4.1
Valeurs expérimentales de la fonction de distribution
radiale pour différentes densités surfaciques*

$r \text{ (Å)}$	Densité $\times (10^{11} \text{ cm}^{-2})$					
	4,7	4	2,8	2,2	1,8	1
	g 1	g 2	g 3	g 4	g 5	g 6
50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
60	0,43	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
70	0,89	0,78	0,70	0,60	0,60	0,60
80	1,16	0,96	0,84	0,84	0,84	0,84
90	1,56	1,44	1,19	0,99	0,94	0,91
100	1,69	1,55	1,32	1,13	1,05	0,99
110	1,58	1,53	1,31	1,17	1,10	1,02
120	1,45	1,41	1,26	1,15	1,08	1,01
130	1,28	1,28	1,18	1,11	1,05	1,01
140	1,18	1,18	1,12	1,08	1,02	1,00
150	1,07	1,07	1,05	1,01	1,01	1,00
160	0,99	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
170	0,94	0,98	0,96	0,98	1,00	1,00
180	0,89	0,94	0,96	0,97	0,98	1,00
190	0,91	0,95	0,96	0,99	1,00	1,01
200	0,94	0,96	0,98	1,00	1,00	1,00
210	0,97	0,97	0,94	1,00	1,00	1,00
220	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
230	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
240	1,03	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
250	1,05	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

* $\langle d \rangle : 50 \text{ Å}$

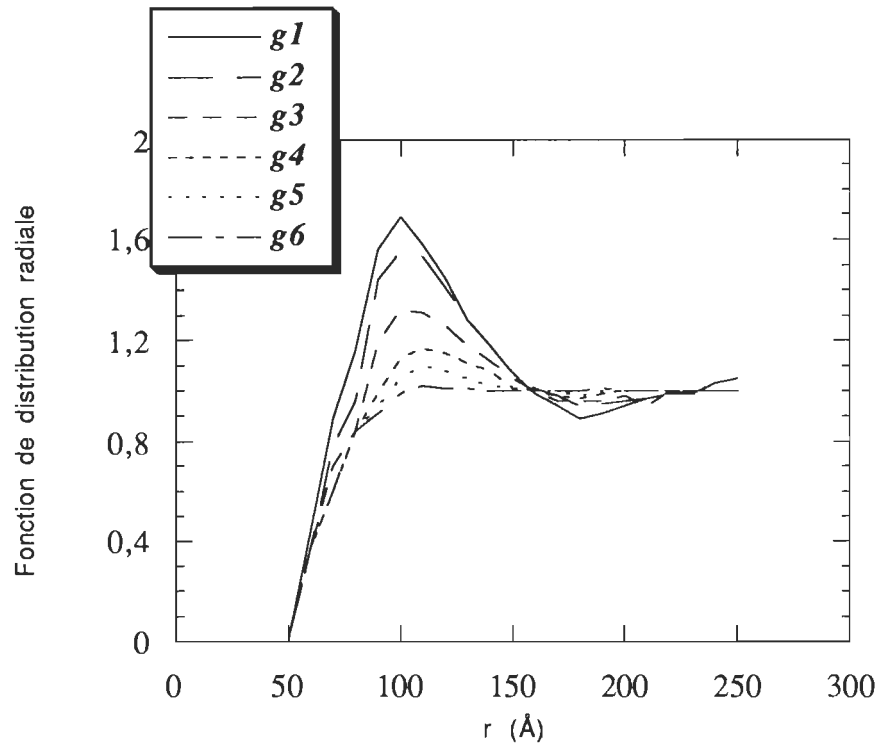


Figure 4.1 Variation de $g(r)$ en fonction de r pour différentes densités surfaciques.

Vérifions la validité de cette expression analytique à l'aide de l'exemple pratique suivant. Si l'on choisit par exemple l'ensemble de points correspondant à la densité $\rho = 2,2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, on obtient alors les valeurs numériques suivantes :

$$\delta = 110,9834$$

$$\alpha = 0,0159$$

$$\beta = 8,2861$$

$$\gamma = -0,0419$$

La fonction de distribution radiale correspondante prend alors la forme suivante :

$$g_4(r) = g(r) = 1 - \frac{110,9834 \exp(-0,0159 r) \cos(8,2861 r - 0,0419)}{r} \quad (4.2)$$

La figure 4.2 représente la fonction de distribution expérimentale comparée à celle théorique issue de l'expression (4.2). Compte tenu des conditions aux limites sur la fonction g ($g \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow 50 \text{ \AA}$ et $g \rightarrow 1$ si $r \rightarrow \infty$)¹, on constate une bonne concordance entre les deux courbes.

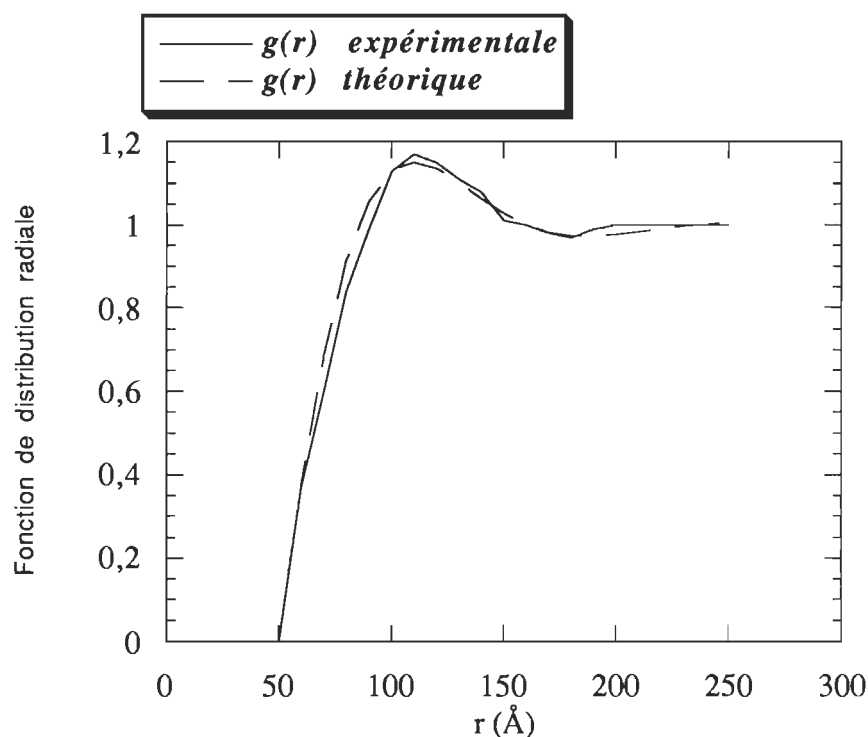


Figure 4.2 Étude comparative : théorie-expérience de la variation de $g(r)$ en fonction de la distance intercrystallites r .

¹ Physiquement, la valeur minimale de r s'obtient lorsque les cristallites sont en contact et puisqu'on suppose que les cristallites sont sphériques, alors cette distance ne peut être plus petite que leur diamètre moyen qui est de l'ordre de 50 \AA .

4.2 RÉOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS DE BGY

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré comment on peut trouver l'expression analytique de $g(r)$ à partir des données expérimentales; cependant, notre problème n'est pas complètement résolu, les équations de BGY étant interdépendantes. Ce dilemme peut être facilement surmonté en résolvant les équations (3.2.56) à (3.2.60) numériquement à l'aide de la méthode itérative de Picard.

On note que l'expression du noyau $K_{BGY}(R, s)$ (éq. (3.2.58)) ne contient pas $u(R)$. Donc, pour une série de données sur $g(r)$, on peut calculer $K_{BGY}(R, s)$ une seule fois indépendamment de la procédure d'itération utilisée. En accomplissant cette tâche, les équations (3.2.56) et (3.2.57) sont réduites à une simple équation intégrale. Cependant, comme dans toutes les méthodes itératives, une condition initiale est nécessaire pour démarrer le processus d'itération. En analysant les différentes valeurs de la densité surfacique de cristallites déposés sur le substrat, on constate que cette dernière est relativement faible (ρ est de l'ordre de 10^{11} cristallites cm^{-2}). Donc, on peut négliger le terme contenant ρ devant les deux autres termes de l'équation (3.2.56) et commencer le processus d'itération avec la condition²:

$$u_o = -kT \ln g(r)$$

On arrête le processus d'itération quand la relation suivante est vérifiée :

$$\varepsilon \equiv \sum_{j=1}^N |u_n(R_j) - u_{n-1}(R_j)| < 10^{-4}$$

où u_n est la sortie de la nième itération.

L'erreur sur le potentiel a été estimée à partir de l'expression dérivée par Choudry *et al.* (1976) après l'avoir ajustée au cas bidimensionnel.

La figure 4.3 montre l'allure du potentiel d'interaction $u(r)$ correspondant à la densité $\rho_4 = 2.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

² L'indice o indique qu'il s'agit de la condition initiale.

La nature répulsive des forces intercrystallites explique l'inefficacité de certains chocs dûs au mouvement brownien des cristallites. Le facteur d'efficacité tiré de ce potentiel est de l'ordre de 10^{-1} .

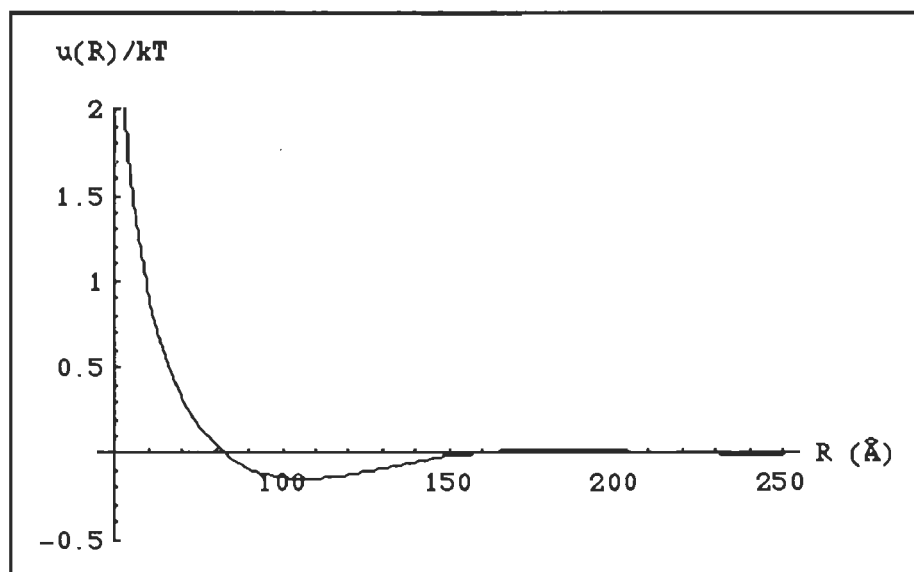


Figure 4.3 Variation du potentiel d'interaction $u(R)$ en fonction de la distance intercrystallites R (densité = $2,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

CHAPITRE V

ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS DES INTERACTIONS ANISOTROPES

5.1 INTRODUCTION

La notion de fonction de distribution radiale n'existe que si le système en étude est isotrope et les fonctions de corrélations $g(\mathbf{r}_{ij})$ sont sphériquement symétriques dans l'espace. Leur valeur moyenne est la fonction $g(r)$ mesurée expérimentalement qui mène au potentiel isotrope $u(r)$. Mais, dans le cas des systèmes de cristallites en interactions élastiques où l'anisotropie joue un rôle dominant (Kappus, 1978), les fonctions $g(\mathbf{r}_{ij})$ peuvent être très différentes. En effet, en divisant la surface de l'échantillon du substrat sur lequel les cristallites d'or ont été déposés en six cadrans distancés l'un de l'autre de 60 degrés (fig. 5.1) et en mesurant dans chaque cadran la fonction de corrélation $g(r)^\theta$ ¹ (tab. 5.1), on trouve que pour deux cadrans adjacents, cette fonction présente des valeurs différentes (fig. 5.2). Cependant, on remarque qu'elle est toujours sphériquement symétrique ($g(r)^\theta$ et $g(r)^{\theta + 180^\circ}$ ont presque les mêmes valeurs) (app. A).

Ainsi, le potentiel d'interaction qu'on peut extraire de ces fonctions dépendra nécessairement de la direction suivant laquelle les cristallites interagissent. Par conséquent, les équations de BGY trouvées précédemment ne sont plus applicables au cas des interactions anisotropes et nous sommes donc forcés de chercher une autre approximation mathématique liant la fonction de corrélation $g(\mathbf{r}_{ij})$ au potentiel d'interaction d'une paire de particules $u(\mathbf{r}_{ij})$.

¹ L'exposant θ indique que la fonction $g(r)$ se rapporte au cadran balayé par l'intersection des angles θ et $\theta + 60^\circ$.

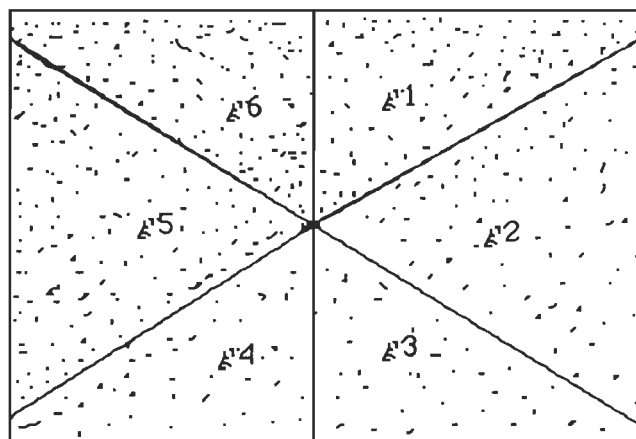


Figure 5.1 Schéma montrant les six cadrans d'un échantillon de cristallites et les fonctions de corrélation correspondantes.

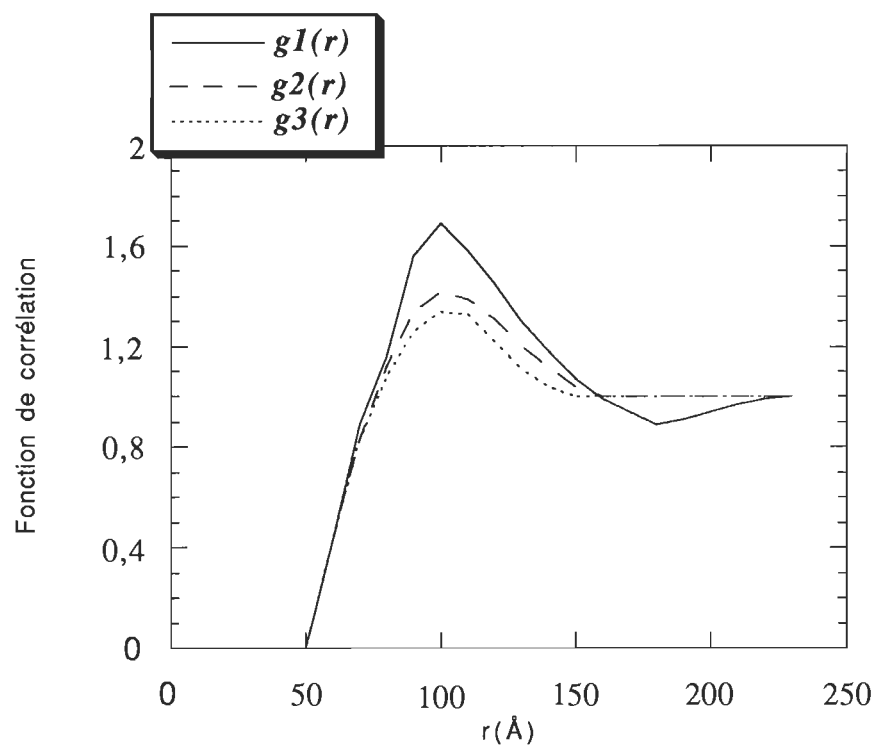


Figure 5.2 Courbes expérimentales des fonctions de corrélation correspondant aux cadrans 1, 2, 3.

Tableau 5.1

Valeurs expérimentales de la fonction de corrélation dans les six cadrans
de l'échantillon Au/(100)KCl choisi*

$r(\text{\AA})$	$g\ 1(r)^0$	$g\ 2(r)^{60}$	$g\ 3(r)^{120}$	$g\ 4(r)^{180}$	$g\ 5(r)^{240}$	$g\ 6(r)^{300}$
50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
60	0,43	0,43	0,43	0,44	0,42	0,43
70	0,89	0,83	0,83	0,89	0,81	0,83
80	1,16	1,12	1,08	1,15	1,11	1,07
90	1,56	1,34	1,26	1,55	1,33	1,26
100	1,69	1,42	1,34	1,71	1,42	1,33
110	1,58	1,39	1,33	1,57	1,38	1,32
120	1,45	1,31	1,22	1,44	1,33	1,21
130	1,30	1,20	1,11	1,31	1,20	1,10
140	1,18	1,12	1,04	1,18	1,12	1,04
150	1,07	1,04	1,00	1,07	1,04	1,00
160	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
170	0,94	1,00	1,00	0,95	1,00	1,00
180	0,89	1,00	1,00	0,89	1,00	1,00
190	0,91	1,00	1,00	0,92	1,00	1,00
200	0,94	1,00	1,00	0,93	1,00	1,00
210	0,97	1,00	1,00	0,96	1,00	1,00
220	0,99	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00
230	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

* Densité : $4,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

$\langle d \rangle$: 50 Å

5.2 ÉQUATIONS DE BASE

Pour aboutir à la relation (1.3.1), nous n'avons pas pris en considération les contraintes physiques de notre système. En d'autres termes, cette équation est générale et on peut donc s'en servir comme une première équation de base pour élaborer une théorie relative aux systèmes anisotropes :

$$-kT \nabla_1 \ln N^{(2)}(12) = \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S N^{(2)}(13) N^{(2)}(23) \nabla_1 u(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_3 \quad (5.2.1)$$

La deuxième équation de base est la relation (1.1.23) :

$$\int_S N^{(2)}(12) \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (5.2.2)$$

Pour éviter toute confusion entre les relations relatives au cas des interactions anisotropes et celles s'appliquant aux systèmes isotropes, écrivons :

$$- \nabla_1 \ln N^{(2)}(12) = \nabla_1 \tilde{u}(\mathbf{s}_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S N^{(2)}(13) N^{(2)}(23) \nabla_1 \tilde{u}(\mathbf{s}_{13}) d\mathbf{s}_3 \quad (5.2.3)$$

et

$$\int_S N^{(2)}(12) \nabla_1 \tilde{u}(\mathbf{s}_{12}) d\mathbf{s}_2 = 0 \quad (5.2.4)$$

où $\tilde{u} = u/kT$. L'opérateur ∇_1 n'agit que sur les coordonnées de la particule 1.

En utilisant la relation (2.1.5) et en remplaçant $g(s_{ij})$ par g_{ij} et $\tilde{u}(s_{ij})$ par \tilde{u}_{ij} , les équations (5.2.3) et (5.2.4) deviennent :

$$- \nabla_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} g_{23} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\mathbf{s}_3 \quad (5.2.5)$$

et

$$0 = \rho \int_S g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13} ds_3 \quad (5.2.6)$$

Soustrayons (5.2.6) de (5.2.5) :

$$-\nabla_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} [g_{23} - 1] \nabla_1 \tilde{u}_{13} ds_3 \quad (5.2.7)$$

Nous allons maintenant transformer cette équation intégrro-différentielle en une équation purement intégrale. Appliquons d'abord l'opérateur ∇_1 aux deux membres de (5.2.7) :

$$\Delta_1 [\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = -\rho \int_S (g_{23} - 1) \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} ds_3 \quad (5.2.8)$$

$$\equiv H_{12} \quad (5.2.9)$$

C'est une équation à deux dimensions dont l'intégration peut se faire en utilisant la méthode de la fonction de Green correspondant à l'opérateur Δ (app. B). Ainsi, la solution de cette équation est donnée par :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln (|s_{14}|) H_{14} ds_4 \quad (5.2.10)$$

Pour trouver H_{14} , il suffit de remplacer dans le membre de droite de l'équation (5.2.8) l'indice 1 par 4, ce qui transforme l'équation (5.2.10) en

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = - (2\pi)^{-1} \rho \int_S (g_{23} - 1) ds_3 \int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln (|s_{14}|) ds_4 \quad (5.2.11)$$

On peut intégrer la deuxième intégrale de l'équation ci-dessus par parties :

$$\int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln (|s_{14}|) ds_4 = \left[\{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln (|s_{14}|) \right]_S - \int_S \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \frac{s_{14}}{|s_{14}|^2} ds_4 \quad (5.2.12)$$

$$= - \int_S \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \frac{s_{14}}{|s_{14}|^2} ds_4 \quad (5.2.13)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (5.2.12) est nul par symétrie. L'équation (5.2.11) devient alors :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S (g_{23} - 1) ds_3 \int_S \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \frac{s_{14}}{|s_{14}|^2} ds_4 \quad (5.2.14)$$

Cette équation représente l'approximation de Born-Green-Yvon à deux dimensions dans le cas des interactions anisotropes. Elle peut être résolue numériquement dans le but d'en extraire le potentiel anisotrope $u(r_{ij})$ à partir de la fonction de corrélation $g(r_{ij})$.

5.3 PASSAGE AU CAS DES INTERACTIONS ISOTROPES

On peut passer directement au cas des interactions isotropes en utilisant comme équation de base la relation (5.2.14). Développons l'argument de la deuxième intégrale de l'équation (5.2.14) en fonction des coordonnées r, s, R et l (fig. 5.3). On sait que

$$\nabla_4 \tilde{u}_{43} = \frac{s_{34}}{|s_{34}|} \tilde{u}'_{43} \quad (5.3.1)$$

Donc

$$g_{43} |s_{14}|^{-2} s_{14} \cdot \nabla_4 \tilde{u}_{43} = g_{43} \frac{|s_{14}|^{-2}}{|s_{34}|} s_{14} \cdot s_{34} \tilde{u}'_{43} \quad (5.3.2)$$

En se référant à la figure 5.3, on peut extraire facilement les relations suivantes :

$$|s_{14}|^2 = l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha \quad (5.3.3)$$

$$s_{34} \cdot s_{14} = |s_{14}| l \cos \phi \quad (5.3.4)$$

et

$$\cos \phi = \frac{l - s \cos \alpha}{|s_{14}|} \quad (5.3.5)$$

La combinaison de (5.3.4) et (5.3.5) donne :

$$s_{34} \cdot s_{14} = l(l - s \cos \alpha) \quad (5.3.6)$$

Ainsi, l'équation (5.3.2) devient :

$$g_{43} |s_{14}|^{-2} s_{14} \cdot \nabla_4 \tilde{u}_{43} = g_{43} \frac{l - s \cos \alpha}{l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha} \tilde{u}'_{43} \quad (5.3.7)$$

Et puisqu'on est dans le cas des interactions isotropes, on a alors :

$$u(s) = u(|s|), \quad g(s) = g(|s|) \quad (5.3.8)$$

On trouve finalement la relation suivante :

$$g_{43} |s_{14}|^{-2} s_{14} \cdot \nabla_4 \tilde{u}_{43} = g(l) \frac{l - s \cos \alpha}{l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha} \tilde{u}'(l) \quad (5.3.9)$$

Ainsi, la deuxième intégrale de l'équation (5.2.14) devient :

$$\int_S g_{43} |s_{14}|^{-2} s_{14} \cdot \nabla_4 \tilde{u}_{43} ds_4 = \int_S g(l) \frac{l - s \cos \alpha}{l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha} \tilde{u}'(l) ds_4 \quad (5.3.10)$$

En coordonnées polaires (fig. 5.3), on a :

$$ds_4 = l dl d\alpha \quad (5.3.11)$$

Donc, l'équation (5.3.10) devient :

$$\begin{aligned} \int_S g_{43} |s_{14}|^{-2} s_{14} \cdot \nabla_4 \tilde{u}_{43} ds_4 = \\ \int_0^\infty dl g(l) \tilde{u}'(l) \int_0^{2\pi} d\alpha (l(l - s \cos \alpha)) / (l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha) \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

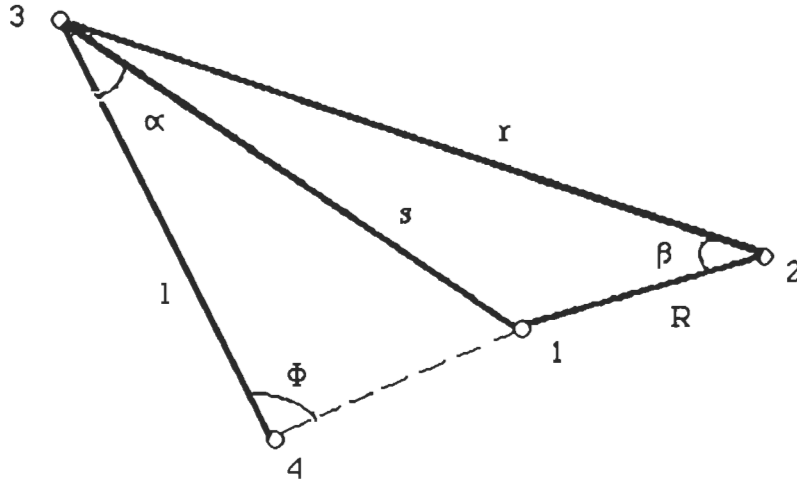


Figure 5.3 Relation entre les différents paramètres de position.

On peut calculer la deuxième intégrale de la façon suivante :

$$I = \int_0^{2\pi} d\alpha \frac{(l(l - s \cos \alpha))}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} \quad (5.3.13)$$

$$= \int_0^{\pi} d\alpha \frac{(l(l - s \cos \alpha))}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} + \int_{\pi}^{2\pi} d\alpha \frac{(l(l - s \cos \alpha))}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} \quad (5.3.14)$$

Faisons subir à la deuxième intégrale le double changement de variables suivant :

$$\alpha' = \alpha - \pi \quad \text{et} \quad \alpha' = \alpha \quad (5.3.15)$$

Cela donne :

$$\int_{\pi}^{2\pi} d\alpha \frac{(l(l - s \cos \alpha))}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} =$$

$$\int_0^{\pi} d\alpha \quad (l(l + s \cos \alpha))/(\ell^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha) \quad (5.3.16)$$

L'intégrale I devient donc:

$$\begin{aligned} I = & \int_0^{\pi} d\alpha \quad (l(l - s \cos \alpha))/(\ell^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha) \\ & + \int_0^{\pi} d\alpha \quad (l(l + s \cos \alpha))/(\ell^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha) \end{aligned} \quad (5.3.17)$$

$$\begin{aligned} = & \frac{l}{2s} \left[\int_0^{\pi} \frac{d\alpha}{\frac{\ell^2 + s^2}{2ls} - \cos \alpha} + \int_0^{\pi} \frac{d\alpha}{\frac{\ell^2 + s^2}{2ls} + \cos \alpha} \right] \\ & - \frac{1}{2} \left[\int_0^{\pi} \frac{\cos \alpha \, d\alpha}{\frac{\ell^2 + s^2}{2ls} - \cos \alpha} - \int_0^{\pi} \frac{\cos \alpha \, d\alpha}{\frac{\ell^2 + s^2}{2ls} + \cos \alpha} \right] \end{aligned} \quad (5.3.18)$$

Posons :

$$\begin{aligned} \frac{\ell^2 + s^2}{2ls} &= A \\ t &= \tan \alpha / 2 \end{aligned} \quad (5.3.19)$$

ce qui transforme l'intégrale I en

$$I = \frac{l}{s} \left[\underbrace{\int_0^{\infty} \frac{dt}{(A - 1) + (A + 1) t^2}}_{I_1} + \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{dt}{(A + 1) + (A - 1) t^2}}_{I_2} \right]$$

$$- A \left[\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} - \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \right] + 2 \int_0^\infty \frac{dt}{1+t^2} \quad (5.3.20)$$

I_3
 I_4
 I_5

Les intégrales I_1 , I_2 , I_3 , I_4 et I_5 peuvent être calculées en utilisant la formule suivante :

$$\int \frac{dt}{a^2 + t^2} = \frac{1}{a} \operatorname{tg}^{-1} \frac{t}{a} \quad (5.3.21)$$

Ainsi, après quelques manipulations, on trouve :

$$I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = \frac{\pi}{2} (A^2 - 1)^{-1/2} \quad (5.3.22)$$

et

$$I_5 = \frac{\pi}{2} \quad (5.3.23)$$

Finalement, l'intégrale I est égale à :

$$I = \pi (A^2 - 1)^{-1/2} \left[\frac{l}{s} - A \right] + \pi \quad (5.3.24)$$

$$= \pi \frac{(l - s)}{[(l - s)^2]^{1/2}} + \pi \quad (5.3.25)$$

$$= 2\pi \left[\frac{l - s}{|l - s|} + \frac{1}{2} \right] \quad (5.3.26)$$

$$= 2\pi \theta (l - s) \quad (5.3.27)$$

où θ est la fonction échelon définie par

$$2\pi \theta (l - s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s \\ 0 & \text{si } l < s \end{cases} \quad (5.3.28)$$

En portant ce résultat dans l'équation (5.3.12), on obtient :

$$\int_S g_{43} |s_{14}|^{-2} s_{14} \cdot \nabla_4 \tilde{u}_{43} ds_4 = 2\pi \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) \theta(l-s) dl \quad (5.3.29)$$

Revenons maintenant à l'équation (5.2.14) et remplaçons la deuxième intégrale par son expression (équ. (5.3.29)) :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = \rho \int_S (g(r) - 1) ds_3 \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) \theta(l-s) dl \quad (5.3.30)$$

Or ds_3 est donné par

$$ds_3 = r dr d\beta \quad (5.3.31)$$

D'où

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = \rho \int_0^\infty r (g(r) - 1) dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_0^{2\pi} \theta(l-s) d\beta \quad (5.3.32)$$

D'autre part, à partir de la figure 5.2, on peut écrire :

$$s = (R^2 + r^2 - 2rR \cos \beta)^{1/2} \quad (5.3.33)$$

D'où

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) =$$

$$\rho \int_0^\infty r (g(r) - 1) dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_0^{2\pi} \theta \left[l - (R^2 + r^2 - 2rR \cos \beta)^{1/2} \right] d\beta \quad (5.3.34)$$

D'après la définition de la fonction θ , l'argument de la troisième intégrale de l'équation (5.3.34) est différent de zéro (θ est égale à 1) si la relation suivante est satisfaite :

$$l > (R^2 + r^2 - 2rR \cos \beta)^{1/2} \quad (5.3.35)$$

ou bien

$$\cos \beta > \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} \quad (5.3.36)$$

Cette dernière inégalité est réalisée si

$$\beta < \sigma \quad \text{et} \quad \beta > 2\pi - \sigma \quad (5.3.37)$$

où

$$\sigma = \cos^{-1} \left(\frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} \right) \quad (5.3.38)$$

Ainsi, on aura

$$\int_0^{2\pi} \theta \left[l - (R^2 + r^2 - 2rR \cos \beta)^{1/2} \right] d\beta = \int_0^\sigma d\beta + \int_{2\pi - \sigma}^{2\pi} d\beta \quad (5.3.39)$$

$$= 2 \cos^{-1} \left(\frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} \right) \quad (5.3.40)$$

Donc, l'équation (5.3.34) peut être écrite sous la forme :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = 2\rho \int_0^\infty r (g(r) - 1) dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} dl \quad (5.3.41)$$

Comme dans le cas des interactions isotropes (passage de (3.2.15) à (3.2.20)), on peut changer l'ordre d'intégration sur r et l et écrire :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = 2\rho \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_{|R-l|}^{R+l} r (g(r) - 1) \cos^{-1} \left(\frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} \right) dr \quad (5.3.42)$$

C'est l'équation de Born-Green-Yvon à deux dimensions dans le cas des interactions isotropes.

5.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré comment on peut obtenir une équation intégrale liant le potentiel d'interaction $u(r_{ij})$ à la fonction de corrélation $g(r_{ij})$ dans le cas des interactions anisotropes. Cette approximation mathématique joue un rôle très important quand les propriétés physiques de notre système dépendent de la direction. L'avantage de cette équation, est qu'elle sert comme une équation de base lorsqu'on veut passer au cas des interactions isotropes. La résolution analytique de ces équations est compliquée. On a alors recours à des techniques numériques qui mènent à des résultats satisfaisants. Le principe de la résolution numérique est le même que celui décrit au chapitre 4 et se base principalement sur la méthode itérative de Picard.

CHAPITRE VI

DISCUSSION

La théorie de Born-Green-Yvon à deux dimensions dans le cas des interactions isotropes développée dans ce mémoire, diffère de celle de Chan (1977) par un facteur 1/2 se trouvant devant le deuxième terme du membre de droite de l'équation (3.2.56) :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \left(\frac{1}{2}\right)\rho \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{|R-s|}^{R+s} r[g(r) - 1] [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr \quad (6.1)$$

Cet auteur, en se basant sur son résultat et sur les données expérimentales sur la fonction de distribution radiale, a extrait un potentiel dont la partie attractive est deux fois plus grande que celle du potentiel trouvé analytiquement par Zanghi *et al.* (1975). La raison de cette différence était jusqu'à présent mal connue.

L'article publié par Chan en 1977 sur le même sujet ne nous permet pas de comprendre l'apparition du facteur 2 puisque plusieurs étapes de calcul intermédiaires ont été omises. Le développement explicite suivi dans ce mémoire ainsi que la plausibilité des hypothèses formulées nous permettent de confirmer l'absence de ce facteur. Nous avons pu en déduire numériquement le potentiel d'interaction $u(R)$ et le comparer à celui de Chan. Cette procédure numérique a été le sujet de recherche de mon coéquipier M. Essid Mourad (Comportement collectif d'une population de cristallites d'Au sur un substrat (100) KCl) qui s'est servi de la théorie développée dans ce mémoire dans le but d'extraire le potentiel $u(R)$ à partir des données expérimentales sur

la fonction de distribution radiale $g(r)$. Au chapitre 4, nous avons donné, à titre d'exemple un des potentiels trouvés. L'allure de ce potentiel et de celui de Chan est la même. Cependant, la partie attractive du potentiel trouvé à l'aide de l'équation que nous avons développée est négligeable, et peut par conséquent être attribuée à la propagation de l'erreur de mesure de la fonction de distribution radiale $g(r)$ sur le potentiel $u(R)$. Cette dernière hypothèse reste à vérifier, et pour ce faire, nous devons développer une autre théorie liant l'erreur sur la fonction radiale $g(r)$ à celle sur le potentiel $u(R)$. Le coefficient d'efficacité calculé à l'aide de ce potentiel est de l'ordre de 10^{-6} , ce qui est faible par rapport au facteur trouvé expérimentalement ($\delta \approx 10^{-1}$). Dans ce type de considérations, il manque cependant un facteur entropique devant décrire toutes les contraintes d'orientation auxquelles doivent satisfaire deux cristallites (111) Au mobiles pour qu'ils puissent donner lieu à un cristallite d'orientation épitaxique (100) Au. Ceci n'a pu être évalué pour le moment faute de données expérimentales suffisantes.

D'autre part, en traitant le cas des interactions anisotropes, Kappus (1978) a conclu qu'il y a une erreur de signe dans l'équation de BGY à deux dimensions trouvée par Chan. En effet, en développant l'équation de BGY à deux dimensions dans le cas des interactions anisotropes, il a déduit directement l'équation relative au cas isotrope. Comme on l'a montré au chapitre 5 (*voir* aussi app. B), Kappus a utilisé la méthode de la fonction de Green pour résoudre l'équation de Laplace. Cette méthode propose trois fonctions de Green et le choix de l'une d'elle est fait arbitrairement. Ainsi, cet auteur a choisi la fonction

$$G_{14} = (2\pi)^{-1} \ln(|s_{14}|) \quad (6.2)$$

pour aboutir à son équation. Mais, en prenant la deuxième fonction de Green

$$G_{14} = - (2\pi)^{-1} \ln(|s_{14}|) \quad (6.3)$$

l'équation intégrale qui en découle :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = -2\rho \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_{|R-l|}^{R+l} r (g(r) - 1) \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} dr \quad (6.4)$$

donne un potentiel compatible avec celui extrait de l'équation intégrale qu'on a développé dans ce mémoire (équ. (3.2.56)). Et, puisqu'il n'y a pas, à notre connaissance, une contrainte physique sur notre système de cristallites qui nous force à favoriser l'une des trois fonctions (ce choix se fait d'une façon arbitraire), nous avons jugé qu'il est préférable d'utiliser la théorie développée dans ce mémoire pour déterminer le potentiel d'interaction intercristallites $u(R)$. Cette théorie donne des potentiels compatibles avec ceux extraits des approximations de *Percus-Yevick* et de "*Hypernetted chain*" à deux dimensions, bien que ces derniers exigent un nombre d'itérations plus grand que celui demandé par notre approximation pour arriver au même résultat. Les potentiels d'interaction obtenus dans ces deux approximations sont :

- Approximation de Percus-Yevick :

$$u(R)/kT = -\ln g(R) + \ln [1 + \rho I_{PY}(R)] \quad (6.5)$$

où

$$I_{PY}(R) = 4 \int_0^\infty s g(s) [1 - \exp(u(s)/kT)] K_{PY}(R, s) ds \quad (6.6)$$

avec

$$K_{PY}(R, s) = \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{r [g(r) - 1]}{\Gamma} dr \quad (6.7)$$

- Approximation de "Hypernetted chain" :

$$u(R)/kT = -\ln g(R) + \rho I_{HNC}(R) \quad (6.8)$$

où

$$I_{\text{HNC}}(R) = 4 \int_0^\infty [g(s) - 1 - \ln g(s) - u(s)/kT] K_{\text{HNC}}(R, s) ds \quad (6.9)$$

avec

$$K_{\text{HNC}}(R, s) = \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{r[g(r) - 1]}{\Gamma} dr \quad (6.10)$$

On remarque que ces deux approximations ont le même noyau $K(R, s)$. Contrairement à l'équation de BGY, la convergence de la procédure d'itération de ces approximations dépend du choix de la condition initiale sur le potentiel $u(R)$. Ce point représente un autre avantage de la théorie développée dans ce mémoire.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié dans ce mémoire le phénomène de coalescence dynamique, responsable de la formation d'une couche mince, à partir d'une distribution discontinue de cristallites sur une surface S d'un substrat. Nous avons présenté une théorie mathématique permettant l'extraction du potentiel d'interaction $u(R)$ à partir des fonctions de distribution radiales $g(r)$ mesurées par différentes méthodes, dont la plus précise est celle de la microscopie électronique. En effet, ce potentiel intercristallites nous permet de calculer le coefficient d'efficacité de la coalescence δ facteur dont la valeur donne une idée approchée de l'importance de la coalescence dynamique dans la formation des couches minces.

La théorie que nous avons développée dans ce mémoire est celle de Born-Green-Yvon à deux dimensions. Ce choix a été fait parmi plusieurs autres théories jugées moins performantes que la théorie présentée. Celle-ci, à part le fait qu'elle soit basée sur des hypothèses bien solides, exige un nombre d'itérations très petit. De plus, la convergence de la procédure d'itération ne dépend pas de la condition initiale. Autrement dit, quel que soit le potentiel initial choisi, le résultat final sera le même.

Cependant, cette approximation tout comme les autres a ses limites. En effet, nous n'avons pas pu obtenir, malgré l'effort que nous avons fait, une relation montrant la propagation de l'erreur de la fonction de distribution radiale sur le potentiel intercristallites $u(R)$ ¹. Il est difficile d'estimer cette erreur tant qu'on n'a pas trouvé une procédure de calcul exacte. Il est donc opportun de continuer la recherche dans cette voie afin d'évaluer l'effet de l'erreur commise lors de la mesure de la fonction de distribution radiale sur le potentiel d'interaction entre cristallites sur un substrat.

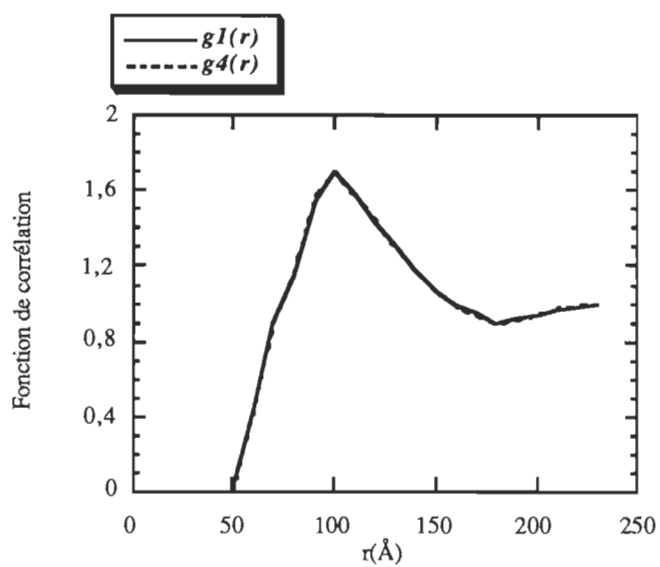
¹ Il est à noter que la propagation de l'erreur dans le cas des approximations de PY et de HNC a été étudiée par Choudry *et al.* (1976).

APPENDICE A

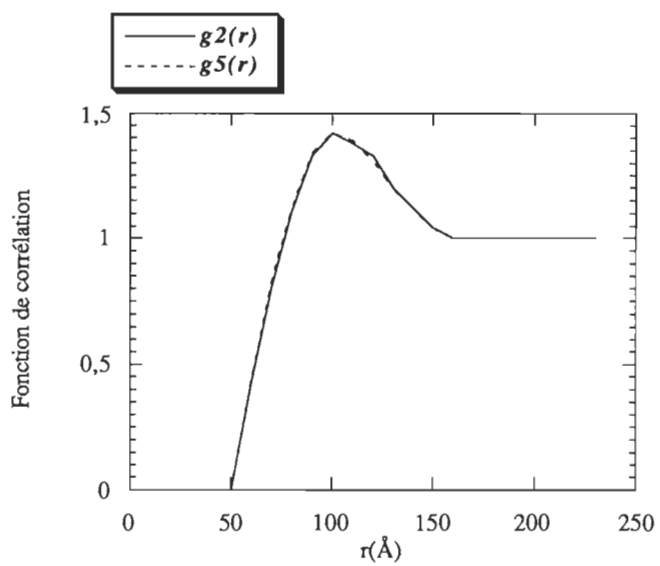
FONCTION DE CORRÉLATION

Dans cet appendice, nous montrerons graphiquement que deux fonctions de corrélation correspondant à deux cadrans opposés (l'un se trouvant à 180° de l'autre), sont identiques.

En utilisant les données du tableau 5.1, on peut tracer les différentes fonctions de corrélation. La figure A.1 montre que toutes les fonctions de corrélation sont symétriques. En réalité, la fonction $g^k(r)$ se rapporte précisément à la direction de la bissectrice du cadran k. Elle représente la moyenne dans l'espace de toutes les fonctions $g^k(r_{ij})$ correspondant au même cadran. Puisque les bissectrices de deux cadrans opposés ont la même direction, cette symétrie se répercute sur les fonctions de corrélation $g^k(r)$. Cependant, on peut remarquer une différence importante entre les fonctions correspondant à deux cadrans juxtaposés. Cette différence met en évidence la présence d'une anisotropie dans les interactions intercristallites.

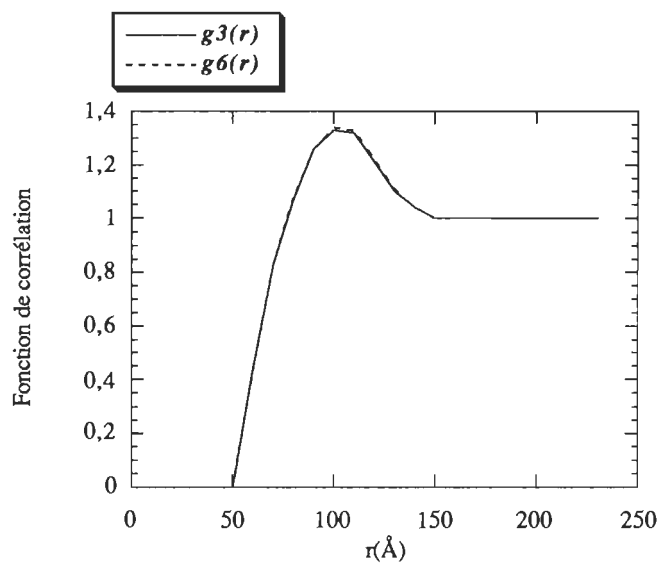


(a)



(b)

Figure A.1 Fonctions de corrélation dans deux cadrans opposés : a) $g^1(r)$, $g^4(r)$; b) $g^2(r)$, $g^5(r)$.



(c)

Figure A.1 Fonctions de corrélation dans deux cadrans opposés : c) $g^3(r)$, $g^6(r)$.

APPENDICE B

MÉTHODE DE LA FONCTION DE GREEN

L'équation (5.2.9) peut être résolue en utilisant la méthode de la fonction de Green.

B.1 THÉORÈME

Considérons l'équation de Laplace de la forme

$$(\Delta + c^2)\varphi(\vec{r}) = u(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \quad (\text{B.1.1})$$

où c est une constante et supposons que l'on connaisse une fonction $G(\vec{r})$ telle que :

$$(\Delta + c^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (\text{B.1.2})$$

$G(\vec{r})$ est la fonction de Green de l'opérateur $\Delta + c^2$. Alors, toute fonction $\varphi(\vec{r})$ qui satisfait à la relation

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_o(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}') u(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{B.1.3})$$

où $\varphi_o(\vec{r})$ est la solution de l'équation homogène

$$(\Delta + c^2)\varphi_o(\vec{r}) = 0 \quad (\text{B.1.4})$$

vérifie l'équation (B.1.1).

B.2 APPLICATION

L'équation de Laplace (éq. (5.2.9))

$$\Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = H_{12} \quad (\text{B.2.1})$$

a la même forme que l'équation (B.1.1) dans laquelle

$$c = 0 \quad (\text{B.2.2})$$

$$\varphi(\vec{r}) \equiv \ln g_{12} + \tilde{u}_{12} \quad (\text{B.2.3})$$

$$u(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \equiv H_{12} \quad (\text{B.2.4})$$

En appliquant le théorème ci-dessus à l'équation (B.2.1), on peut ressortir l'expression intégrale du terme : $\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}$. Cependant, il faut d'abord trouver la valeur du terme équivalent à $\varphi_o(\vec{r})$.

Supposons que

$$\begin{aligned} s_4 &= \vec{r} & s_1 &= \vec{r} \\ u(\vec{r})\varphi(\vec{r}) &= H_{14} \\ \varphi_o(\vec{r}) &\equiv (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_o \end{aligned} \quad (\text{B.2.5})$$

Alors, en tenant compte de ces relations et en se servant de l'équation (B.1.3), on peut écrire pour la solution de l'équation (B.2.1) :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_o + \rho \int () d s_4 \quad (\text{B.2.6})$$

D'autre part, pour commencer le processus d'itération, on utilise comme première approximation à \tilde{u}_{12} , la relation

$$(\tilde{u}_{12})_o = - \ln g_{12} \quad (\text{B.2.7})$$

Ainsi, pour un ρ petit, l'équation (B.2.6) donne¹

$$(\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_o = 0 \quad (\text{B.2.8})$$

Il nous reste maintenant à déterminer la fonction de Green $G(\vec{r} - \vec{r}') \equiv G_{14}$ pour trouver la solution finale de l'équation (B.2.1).

Remarque :

La fonction de Green $G_{14} \equiv G(s_1, s_4)$ correspondant à l'opérateur $\Delta + c^2$, a trois formes conventionnelles :

$$\begin{aligned} G_{14} &= (2\pi)^{-1} \ln(|s_{14}|) \\ G_{14} &= - (2\pi)^{-1} \ln(|s_{14}|) \\ G_{14} &= 2 \ln(|s_{14}|) . \end{aligned} \quad (\text{B.2.9})$$

Kappus (1978) a utilisé la deuxième fonction de Green, c'est-à-dire la fonction

$$G_{14} = (2\pi)^{-1} \ln(|s_{14}|) \quad (\text{B.2.10})$$

Donc, en respectant le choix de cet auteur et en utilisant la relation (B.1.3) avec toutes les équivalences mentionnées ci-haut, on trouve :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln(|s_{14}|) H_{14} ds_4 \quad (\text{B.2.11})$$

Pour trouver H_{14} de l'équation (5.2.10), il suffit de remplacer partout dans H_{12} (équ. (5.2.9)), l'indice 1 par 4.

¹ l'indice o indique qu'il s'agit de la condition initiale

BIBLIOGRAPHIE

ABRAMOWITZ, M. et STEGUN, I. A. (1965). - *Handbook of Mathematical functions* (New York: Dover) p. 12.

BAUER, E. (1972). - *Thin Sol. Films*, 12, 167.

BASSET, G. A. (1962). - *In condensation Evaporation of solids*, Goldfinger, 599.

BAXTER, R. J. (1971). - *Physical Chemistry, an Advanced Treatise* vol 8, eds H Eyring, D Henderson et W Jost.

BOGOLUBOV, N. N. (1946). - *J. Phys. USSR*, 10, 257, 265.

BORN, M. et GREEN, H. S. (1946). - *Proc. R. Soc. A*, 188, 10.

CHAKRAVERTY, B. K. (1967). - *J. Phys. Chem. Sol.*, 28, 2401.

CHAN, E. M. (1977). - *J. Phys. C. : Solid St. Phys.*, 10, 3477.

CHAPON, C. et MUTAFTSCHIEV, B. (1972). - *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 77, 93.

CHOUDRY, A., BANERJEE, P. K., et AILAWADI, N. K. (1976). - *Phys. Rev. A*, 14, 434.

CROXTON, C. A. (1974). - *Liquid State Physics-A Statistical Mechanical Introduction* (London: Cambridge UP) ch 2.

DESROUSSEAUX, G. (1976). - *Thin Solid Films*, 32, 255.

DESROUSSEAUX, G. et CARLAN, A. (1974). - *J. Appl. Phys.*, 45, 583.

EISENSTEIN, A. et GINGRICH, N. S. (1942). - *Phys. Rev.*, 62, 261.

- FRANK, F.C et VAN DER MERVE, J. H. (1949 a). - *Proc. Roy. Soc.*, A 198, 205.
- FRANK, F.C et VAN DER MERVE, J. H. (1949 b). - *Proc. Roy. Soc.*, A 200, 125.
- GINGRICH, N. S. (1943). - *Rev. Mod. Phys.*, 15, 90.
- HILL, T. L. (1956). - *Statistical Mechanics* (New York: McGraw-Hill).
- KAPPUS, W. (1978). - *Z. Phys.*, B 29, 239.
- KERN, R. et LE LAY, G. (1977). - *Journal de Physique*, collect. 4, Suppl. n° 17, 38.
- KIRKWOOD, J. G. (1935). - *J. Chem. Phys.* 3, 300.
- KITTEL, C.(1972). - *Introduction à la physique de l'état solide* (Paris : DUNOD).
- MASSON, A. et KERN, R. (1968). - *J. Cryst. Growth*, 2, 227.
- MASSON, A., METOIS, J. J. et KERN, R.(1971). - *In advances in Epitaxy*, VEB Leipzig, 103.
- MATTHEWS, J. W. (1967). - *Phys. Thin Films*, 4, 137.
- MEERON, E. (1960). - *J. Math. Phys.* 1, 192.
- METOIS, J. J., GAUCH, M., MASSON, A. et KERN, R.(1972). - *Thin Sol. Films*, 11, 205.
- METOIS, J. J.(1974). - *Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces* (Université d'Aix-Marseille III).
- METOIS, J. J., ZANGHI, J. C., ERRE, R. et KERN, R. (1974). - *Thin Sol. Films.*, 22, 331.
- MORITA, T. et HIROIKE, K. (1960). - *Prog. Theor.Phys.* 23, 395.
- PASHLEY, D. W. (1965).- *Advances in Physics*, 14, 83.

- PERCUS, J. K. et YEVICK, G. J. (1958). - *Phys. Rev.* 110, 1.
- POCZA, M. (1967). - *Vacuum*, 17, 219.
- POPPA, H. (1965). - *J. Vacuum, Sc. Tech.*, 2, 42.
- POPPA, H. (1967). - *J. Appl. Phys.*, 38, 3883.
- RHEAD, G. F. (1975). - *In Proc. Nato. Acta. Inst.* « Electronic Structure », Namur, Plenum.
- RHODIN, T. N. et WALTON, D. (1964). - *Single Crystal Film* (M. Francombe et H. Sato Eds) *Pergamon Press Oxford* 31.
- SKOFRONICK, J. G. et PHILLIPS, W. B. (1968). - *J. Appl. Physics*, 38, 4791.
- SLOOPE, B. W. et TILLER, C. O. (1961). - *J. Appl. Physics*, 32, 1331.
- STRANSKI, I. N. (1956). - *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 79, 360.
- VAN LEEUWEN, J. M. J., GROENEVELD, J. et DE BOER, J. (1959). - *Physica*, 25, 792.
- WALTON, J. (1962). - *J. Chem. Phys.*, 37, 2182.
- WALTON, J. (1963). - *J. Chem. Phys.*, 38, 2683.
- YVON, J. (1935). - *La statistique des fluides et l'équation d'état*, *Actualités Scientifiques et Industrielles* vol 203 (Paris: Hermann).
- ZANGHI, J. C., GAUCH, M., METOIS, J. J. et MASSON A. (1976). - *Thin Sol. Films*, 16, 1.
- ZANGHI, J. C., METOIS, J. J. et KERN, R. (1974). - *Phil. Mag.*, 29, 1213.
- ZANGHI, J. C., METOIS, J. J. et KERN, R. (1975). - *Surface Sci.*, 52, 556.